УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Славиша М. Јовановић

Нано-композити на бази три прекурсора мреже: NR, BR и SBR каучука

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Косовска Митровица, 2025.

UNIVERSITY OF PRISTINA TEMPORARY SETTLED
IN KOSOVSKA MITROVICA
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

Славиша М. Јовановић

Nano-composites based on three network precursors: NR, BR, and SBR rubbers

DOCTORAL DISSERTATION

Косовска Митровица, 2025.

Ментори:

1. др Сузана Самаржија-Јовановић, редовни професор ПМФ-а Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици

2. др Милена Мариновић-Цинцовић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“-Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду

Чланови Комисије:

1. др Иван Ристић, ванредни професор Технолошког факултета Нови Сад, Универзитета у Новом Саду,

2. др Сузана Самаржија-Јовановић, редовни професор ПМФ-а Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици

3. др Милена Мариновић-Цинцовић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“-Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду

4. др Војислав Јовановић, редовни професор ПМФ-а Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици и

5. др Бранка Петковић, редовни професор ПМФ-а Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици

Датум одбране:

ЗАХВАЛНИЦА

Изражавам највећу и дубоку захвалност својим менторима:

- *др Сузани Самаржија-Јовановић, редовном професору Природно-математичког факултета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици и*
- *др Милени Мариновић-Цинцовић научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“-Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду.*

Искрено хвала проф. др Сузани Самаржија-Јовановић на несебичној подршци, стручном вођењу, стрпљењу, охрабрењу у превазилажењу препрека и драгоценим саветима током целокупног научноистраживачког рада. Њена посвећеност, знање и мотивација били су кључни за реализацију ове дисертације.

Посебну захвалност изражавам члановима комисије:

- *др Војиславу Јовановићу редовном професору Природно-математичког факултета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици,*
- *др Бранки Петковић, редовном професору Природно-математичког факултета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици и*
- *др Ивану Ристићу, ванредном професору Технолошког Факултета Нови Сад Универзитета у Новом Саду,*

на корисним сугестијама и конструктивним коментарима који су допринели унапређењу квалитета овог рада.

Најискреније захваљујем својој породици на безусловној љубави, разумевању и подршци током свих ових година.

На крају, хвала свима који су, директно или индиректно, допринели реализацији овог научног подухвата.

Аутор

Нано-композити на бази три прекурсора мреже: NR, BR и SBR каучука

Сажетак

Предмет истраживања ове докторске дисертације је вишескално структурирање еластомерних нано-композита добијених од различитих прекурсора: природног каучука (NR), стирен-бутадиен каучука (SBR) и полибутадиена (BR) као и њихове смеше (NR/BR/SBR) уз испитивање утицаја садржаја и типа пунила (чађи, рециклиране гуме и рециклираног гуменог праха) као и удела различитих прекурсора мреже, температуре и γ–зрачења на својства умрежених еластомера. Циљ је да се укаже на суштину ојачања NR/BR/SBR еластомерних материјала употребом чађи (CB), рециклиране гуме (RR) и рециклираног гуменог праха (RP). Код замешаних умрежавајућих система одређене су реолошке карактеристике, својства бубрења као и механичка својства пре и после термооксидативног и радијационог старења. Термичка стабилност умрежавајућих система одређивана је термогравиметријском анализом (TGA). Израчунате су енергије активације умрежавања и реверзије за композите на бази NR/BR/SBR/CB/RR и NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука употребом реометарских кривих снимљених на различитим температурама (180 и 190°C). Скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) потврђена је расподела честица употребљених пунила, док је инфрацрвеном спектроскопијом (FTIR) потврђена хемијска структура умрежених материјала пре и након γ–зрачења. За практичну примену бленди каучука где су битне карактеристике: тврдоћа, прекидна чврстоћа и прекидно издужење, пожељно је додавање RR-а и RP-а у CB пунилу. На тај начин делимично се решава нагомилани гумени отпад, смањује цена коштања готовог производа при чему се перформансе композита битно не мењају.

Кључне речи: каучук, бленде каучука, механичка својства, термичка стабилност, инфрацрвена спектроскопија, старење, γ–зрачење, морфологија, кинетика умрежавања.

Научна област: Хемијске науке

Ужа научна област: Органска хемија

УДК број: 542.913:66.017(043.3) (хемија-својства материјала)

Nano-composites based on three network precursors: NR, BR, and SBR rubbers

Abstract

The subject of this doctoral dissertation is the multiscale structuring of elastomeric nanocomposites derived from various precursors: natural rubber (NR), styrene-butadiene rubber (SBR), and polybutadiene (BR), as well as their mixtures (NR/BR/SBR). This study examines the influence of filler content and type (carbon black, recycled rubber, and recycled rubber powder), as well as the proportion of various network precursors, temperature, and γ-radiation on the properties of crosslinked elastomers. The aim is to highlight the essence of reinforcing NR/BR/SBR elastomeric materials using carbon black (CB), recycled rubber (RR), and recycled rubber powder (RP). For the mixed crosslinking systems, rheological, swelling properties, and mechanical properties were assessed before and after thermo-oxidative and radiation aging. The thermal stability of these crosslinking systems was analyzed using thermogravimetric analysis (TGA). The activation energies of crosslinking and reversion were calculated for composites based on NR/BR/SBR/CB/RR and NR/BR/SBR/CB/RP rubber blends using rheometer curves recorded at different temperatures (180 and 190°C). The distribution of CB, RR, and RP particles in the rubber was examined with scanning electron microscopy (SEM). At the same time, the chemical structure of the crosslinked materials before and after γ–irradiation was confirmed through infrared spectroscopy (FTIR). Incorporating RR and RP into the CB filler is advantageous for practical applications of rubber blends, where essential characteristics include hardness, tensile strength, and elongation at break. This approach addresses the issue of accumulated rubber waste, lowers the costs of the finished product, and maintains the composite's performance.

Key words: rubber, rubber blends, mechanical properties, thermal stability, infrared spectroscopy, aging, γ–radiation, morphology, kinetics of crosslinking.

Scientific field: Chemical Sciences

Narrow scientific field: Organic Chemistry

UDC: 542.913:66.017(043.3) (chemistry-material properties)

САДРЖАЈ

1. УВОД 1

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО 7

2.1. Природни и синтетички каучук и полимерни материјали 10

2.1.1. Природни каучук-NR 12

2.1.2. Стирен-бутадиенски каучук-SBR 14

2.1.3. Полибутадиенски каучук-BR 18

2.2. Настајање полимерних мрежа 21

2.2.1. Хемија и технологија умрежавања 24

2.2.2. Основне хемијске реакције умрежавања 26

2.2.3. Реолошко праћење тока умрежавања 33

2.2.4. Веза између својстава и типа система за умрежавање 35

2.3. Мешљивост полимера 35

2.4. Пунила 37

2.4.1. Чађ 38

2.5. Интеракција пунила и полимерне матрице 45

2.5.1. Ојачање еластомера активним пунилима 48

2.5.2. Теорије ојачања гуме пунилима 50

2.6. Добијање гумених производа 54

2.6.1. Припрема каучукових смеша 54

2.7. Кинетика процеса умрежавања и размрежавања за системе на бази .. 55

смеша каучука 55

2.8. Старење еластомерних материјала 56

2.8.1. Термо-оксидативно старење 56

2.8.2. Старење изазвано γ–зрачењем 59

2.9. Рециклирање еластомерних материја (гуме) 61

2.9.1. Начини збрињавања и рециклирања отпадне гуме 64

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО 71

3.1. Материјали и сировине 71

3.1.1. Прекурсори мрежа 71

3.1.2. Пунила 72

3.1.3. Рециклирана гума 72

3.1.4. Активатори настајања мреже 73

3.1.5. Убрзивачи настајања полимерне мреже 74

3.1.6. Успоривачи вулканизације 75

3.1.7. Пептизатор 76

3.1.8. Омекшивачи 77

3.1.9. Средства против оксидације 77

3.1.10. Средство за умрежавање 80

3.2. Припрема смеша за умрежавање 80

3.3. Одређивање вискозитета по Mooney-ју 87
3.4. Одређивање реолошких својстава 88
3.5. Одређивање специфичне масе умрежених материјала 90
3.6. Одређивање густине умрежености композита 91
3.7. Бубрење умрежених материјала 92
3.8. Испитивање механичких својстава умрежених материјала 93
3.9. Испитивање убрзаног старења умрежених материјала 96
3.10. Инфрацрвена спектроскопија 96
3.11. Проучавање морфологије SEM методом 97
3.12. Термогравиметријска анализа 98
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА 99
4.1. Испитивање и оптимизација односа NR/BR/SBR каучука 99
4.1.1. Испитивање Mooney вискозитета NR/BR/SBR умрежавајућих система 100
4.1.2. Карактеристике умрежавања NR/BR/SBR смеша 101
4.1.3. Механичка својства NR/BR/SBR смеша 101
4.1.4. Термо-оксидативно старење NR/BR/SBR смеша 102
4.1.4. Радијационо старење NR/BR/SBR смеша 104
4.2. Испитивање и оптимизација NR/BR/SBR/CB композита 107
4.2.1. Испитивање Mooney вискозитета NR/BR/SBR/CB умрежавајућих система 107
4.2.2. Карактеристике умрежавања NR/BR/SBR/CB композита 108
4.2.3. Механичке својства NR/BR/SBR/CB композита 109
4.2.4. Термо-оксидативно старење NR/BR/SBR/CB композита 111
4.2.4. Радијационо старење NR/BR/SBR/CB композита 112
4.3. Утицај удела SBR каучука на својства NR/BR/SBR/CB композита 114
4.3.1. Карактеристике умрежавања композита 114
4.3.2. Морфологија композита 115
4.3.3. Механичка својства композита 116
4.3.4. Термо-оксидативно старење композита 117
4.3.5. Радијационо старење композита 118
4.3.6. Термичка стабилност композита 121
4.4. Утицај рециклиране гуме (RR) на својства NR/BR/SBR/CB/RR композита 124
4.4.1. Карактеристике умрежавања композита 125
4.4.2. Механичка својства композита 126
4.4.3. Термо-оксидативно старење композита 127
4.4.4. Кинетика процеса умрежавања и реверзије композита 130
4.4.5. Морфологија композита 131
4.4.6. FTIR анализа композита 132
4.4.7. Термичка стабилност композита 133
4.5. Утицај рециклираног гуменог праха (RP) на својства

NR/BR/SBR/CB/RP композита 135
4.5.1. Карактеристике умрежавања композита 135
4.5.2. Својства бубрења композита 136
4.5.3. Механичка својства композита 137
4.5.4. Термо-оксидативно и радијационо старење композита 140
4.5.5. Кинетика процеса умрежавања и реверзије композита 144
4.5.6. Морфологија композита 145
4.5.7. FTIR анализа композита 146
4.5.8. Термичка стабилност композита 149
5. ЗАКЉУЧЦИ 153
6. ЛИТЕРАТУРА 159
7. БИОГРАФИЈА 179

1. УВОД

Крај XX и почетак XXI века обележио је нагли развој интересовања за полимерне нанокомпозите, који су постали експоненцијално растуће подручје истраживања, претежно фокусирана на релације структура-својства. Комерцијални производи од еластомерних материјала су заправо нано-композити, јер садрже неорганска или органска пунила са примарним честицама нано-величине.

Еластомери представљају веома значајну врсту полимерних материјала, и структурирање еластомерних композита додавањем различитих врста нано-пунила у полимерну мрежу је довело до значајног побољшања њихових својстава, а самим тим и до повећања њихове потенцијалне примене као материјала за специјалне намене у различитим савременим индустријским гранама. Савремени еластомерни материјали, захваљујући новим комбинацијама својстава, одговарају на све захтевније изазове техничко-технолошког развоја. За њихову успешну примену и оптимизацију, неопходан је мултидисциплинаран приступ заснован на науци о материјалима, који обухвата све аспекте прераде вишекомпонентних и вишефазних система.

Еластомерни материјали могу бити дизајнирани за бројне примене, укључујући производњу гума, изолацију и пригушивање вибрација. Мешањем више врста еластомера могу се добити нови материјали са јединственим карактеристикама. Савремена истраживања и индустријска пракса у индустрији гуме мешају неколико врста еластомера да би се добиле нове врсте еластомерних материјала са модификованим макромолекулима.

Еластомерне смеше могу бити вишефазне, потпуно немешљиве или вишефазне са ограничењима. Користе се различити критеријуми да се процени да ли је нека смеша компатибилна. Ако се као критеријум узму механичка својства гумене смеше, оне могу бити компатибилне, а ако се узму у обзир SEM истраживања површине испитиваних смеша или одређивање стакластог прелаза, онда иста гумена смеша може бити некомпатибилна. У индустрији гуме, мешавине се сматрају компатибилним када се уочава синергистички ефекат у жељеним механичким својствима. Насупрот томе, некомпатибилне мешавине показују минималне вредности механичких својстава, док се полукомпатибилност

дефинише као појава средњих вредности својстава у односу на појединачне компоненте.

Природни каучук (NR), стирен-бутадиенски (SBR) и бутадиенски каучук (BR) се обично користе у гумарској индустрији. Природни каучук има широку примену у гумарској индустрији због своје високе еластичности, непропусности на ваздух и отпорност на озон и високе отпорности на старење. Мешање полибутадиена, који има ниску отпорност на ударце на путу и љуштење, са NR и SBR каучуком побољшава умногоме овај недостатак. SBR се користи у индустрији гума, каблова и жица због прекидног издужења, међутим, има низак модул еластичности и издржљивост. Због тога су савремена истраживања и индустријска пракса гумарске индустрије усмерена ка употреби постојећих полазних полимера и добијању нових типова еластомерних материјала са новим модификованим макромолекулима. Смеше полимера се припремају да би се испунили захтеви перформанси које не могу да задовоље тренутно расположиви полимери или својства која недостају компонентним полимерима. Мешањем еластомера се такође побољшавају физичка својства коначног умреженог производа. Својства полимерних смеша могу се контролисати регулисањем морфологије смеша, састава смеше и услова обраде.

Природни каучук (NR) има изванредна својства, као што су одлична затезна чврстоћа и издужење при ломљењу, као и добра отпорност на абразију, која су погодна за производњу О-прстенова, гума, транспортних трака, система за пренос течности, система за заптивање каросерије, заптивача, лепкови и премази, профилисани делови, делови каросерије, резервни делови и др. [1,2]. Кристализација изазвана деформацијом у NR повећава механичка својства, посебно под великим амплитудама напрезања. Дакле, ово понашање чини природну гуму јединственим еластомером у индустрији гуме [3-8].

Стирен-бутадиенски каучук (SBR) се генерално користи у гумама где је потребна висока отпорност на хабање. SBR се обично меша са NR да би се побољшала својства затезања и кидања [1, 2, 9]. Стога је SBR коришћен у многим производима као што су бочни зидови гума, каишеви, црева, обућа, производи од пене, итд. Механичка, термомеханичка и реолошка својства NR/SBR композита проучавало је неколико истраживача. Затезна чврстоћа, модул еластичности,

издужење при кидању, тврдоћа и отпорност на хабање NR/SBR композита расту са повећањем садржаја NR и током времена вулканизације [1, 9].

Бутадиенски каучук (BR) је такође познат као полибутадиен. Састоји се од полибутадиена, еластомера насталог хемијским повезивањем неколико молекула бутадиена да би се формирали огромни молекули, односно полимери. Полимер је познат по својој високој отпорности на хабање, малој акумулацији топлоте и отпорности на пуцање. BR каучук се често комбинује са природном, стирен-бутадиенском, хлоропренском или акрил-бутадиенским каучуком. Ретко се користи у чистом облику. У комбинацији са другим каучуцима најчешће се користи за повећање флексибилности ланца на ниским температурама [10-12]. Мешањем са другим еластомерима повећава се отпорност на хабање. BR каучук се широко користи у газиштима камиона и аутомобила.

Еластомерне смеше које садрже NR, BR и SBR каучук могу имати различиту индустријску примену, на пример, користи се за производњу аутомобилске гуме: NR/BR/SBR композити се често користе за прављење аутомобилских гума. NR обезбеђује добро приањање на путу, док SBR побољшава издржљивост и отпорност на хабање. BR доприноси вучи и стабилности; за израду црева и цеви: гумене мешавине се користе за производњу ојачаних црева (гумених цеви) за транспорт различитих медија као што су вода, ваздух, уље, прашина, итд. NR, BR и SBR се користе као основни материјали за ове цеви; за производњу индустријских заптивки: од NR/BR/SBR смеша праве се заптивке, као и заптивке у разним индустријама. Ова једињења комбинују добру еластичност и отпорност на хабање; користе се за израду обуће: SBR се често користи у атлетској обући и другим врстама обуће због своје издржљивости и доброг приањања; за разне техничке производе: NR/BR/SBR смеше чине различите техничке производе као што су транспортери, ваљци, брисачи, стартне траке, итд. [13].

Укратко, ове гумене мешавине се користе тамо где је потребна комбинација еластичности, издржљивости и отпорности на хабање. Њихова примена је широка и обухвата различите секторе индустрије.

Додавање пунила у еластомере, поред смањења трошкова производње, побољшава механичка и термичка својства. Ојачавајућа пунила која се додају еластомерима обезбеђују висока механичка својства и отпорност на хабање. Ако су

наночестице пунила добро дисперговане, долази до снажног међуфазног привлачења са полимерном матрицом [14-17].

Феномен ојачања еластомера је од изузетног значаја за структурирање материјала у новим технологијама. Наиме, додавањем нано-честица пунила у еластомере добијених од различитих прекурсора мреже, долази до повећања модула еластичности и до побољшања кључних својстава као што су прекидна чврстоћа, прекидно издужење, као и отпорност на хабање. Статичке и динамичке карактеристике добијених материјала много зависе од специфичности додатих честица активних пунила (најчешће чађ или силицијум-диоксид). Додавање нано-честица утиче и на сам режим умрежавања а посебно код неких типова прекурсора мрежа. Ојачање еластомера је посебно сложен процес уколико умрежени материјал садржи више врста прекурсора мрежа. Стварањем вишефазних система карактеристике појединих фаза могу бити делом очуване или знатно промењене услед утицаја међумолекулских интеракција.

Чађ (енгл. *carbon black*-CB) се обично користи као пунило за ојачање, у већини инжењерских апликација за побољшање особина еластомерних композита. CB пунило је састављено од сферних честица и једно је од најчешће коришћених пунила на бази угљеника због својих преовлађујућих електричних својстава, ниске цене и обиља. CB је производ који је у примени више од једног века и састоји се од финог црног праха скоро чистог елементарног угљеника (EC).

У гумарској индустрији добијени производи се најпре карактеришу својим механичким својствима, у циљу процене могућности делимичне замене комерцијалне чађи. Због тога су испитана механичка својства, односно, прекидна чврстоћа, прекидно издужење, тврдоћа, пре и након топлотног и радијационог старења, као и термичка својства употребом термогравиметријске (TG) и диференцијалне термичке анализе (DTA).

Поред истраживања оптималног удела CB-а у циљу добијања гуме са најбољим механичким особинама, значајна фаза истраживања је била посвећена испитивању могућности делимичне замене чађи рециклованом гумом и гуменим прахом у циљу смањења отпадних гума као загађивача животне средине. Широм света, број отпадних гума које завршавају на депонијама варира, али према неким извештајима, скоро четвртина гума заврши на депонијама. Различите студије

процењују да 1-1,8 милијарди гума заврши на депонијама сваке године. Ово се не односи само на неразвијене земље већ и на Сједињене Америчке Државе (САД). Поред тога, треба напоменути да чак 75% глобалних отпадних гума тренутно завршава на депонијама. Глобална производња гума је расла до краја 2024. године по комбинованој годишњој стопи раста од 3,4% и достигла производњу од 22,75 милиона тона. Ови бројеви наглашавају важност одрживог управљања гумама и напора за рециклажу како би се минимизирао утицај отпада од гума на животну средину [18-20].

Да би постигли еколошке захтеве који се постављају пред њих, произвођачи гуме покушавају да пронађу начине да користе рециклиране производе. Уобичајене методе које се користе у одрживом управљању отпадним гуменим производима су поновна употреба, рециклажа и пиролиза. Отпадна гума се може поново користити у грађевинарству, за припрему композитних материјала, као извор енергије, за израду спортске опреме или у производњи гума. Пошто се гума не разлаже лако, постоји проблем управљања гуменим отпадом који може изазвати озбиљне проблеме животне средине. Прерадом отпадних гума могу се добити уситњена гума или комадићи (комади преко 10 mm), грануле (величине честица од 0,5 до 10 mm) и гумени прах (до 0,5 mm) [21]. Рециклирана гума (RR) се може користити као пунило за добијање композитних материјала као рециклирани еластомерни прах (RP) или као делимично умрежени еластомер (PTP) [22, 23]. RR се најчешће користи као замена за разне врсте чађи. Механичка својства гуме зависе од удела RR-а и хемијских карактеристика гуме. Проналажењем оптималног односа између CB-а и RR-а може се обезбедити да добијени композити задрже тражене карактеристике и да се тако добијени производи могу користити у процесу експлоатације у истом периоду као и нерециклиране гуме. Коришћење RR-а, све важнијег извора секундарне сировине, један је од начина да се смањи отпад од гуме. Главне физичке карактеристике RR-а су ниска густина и еластичност. Пошто се RR састоји од различитих врста еластомера, пунила, сумпора, активатора, омекшивача итд., њена хемијска својства ће зависити од свега тога, али у првом реду од употребљених еластомера. RR припремљена млевењем до одређене величине честица може послужити као пунило или делимична замена у производњи гуме за материјале од великог значаја. Међутим, и само одлагање RR-а све више постаје велики еколошки

проблем широм света.

Резултати представљени у овом раду дају нове податке у области науке о еластомерима, посебно у индустрији гуме, који се могу применити у производњи аутомобилских гума. Такође, спроведена је упоредна студија о утицају само CB пунила (60 phr), CB/RR и CB/RP пунила где је мењан садржај RR-а и RP-а да би се пронашао оптималан однос, при чему добијени NR/BR/SBR композити имају задовољавајуће механичке карактеристике пре и после старења, што представља нови приступ у формулацији који је осмишљен имајући на уму принципе одрживости.

Предмет истраживања ове докторске дисертације је вишескално структурирање еластомерних нано-композита добијених од различитих прекурсора: природног каучука (NR), стирен-бутадиен каучука (SBR) и полибутадиена (BR) као и њихове смеше (NR/BR/SBR) уз испитивање утицаја садржаја и типа пунила (чађи, рециклиране гуме и рециклираног гуменог праха) на својства умрежених еластомера. **Циљ** је да се укаже на молекулску суштину ојачања еластомерних материјала различитим типовима пунила. Додавање пунила еластомерима треба да обезбеди побољшање механичких и термичких својстава као и смањење трошкова производње, додатком рециклиране гуме. Ојачавајуће пунило додато гуменој смеши, кроз повећање модула, омогућило је висока механичка својства и високу отпорност на хабање, услед одговарајуће расподеле што за последицу има снажну међуфазну привлачност са полимерном матрицом.

Резултати ове докторске дисертације представљају допринос разумевању суштине поступка настајања умрежених материјала на основу различитих прекурсора, као и утицаја грађе прекурсора на структуру и својства истих. На овај начин омогућена је контрола садржаја еластично активних ланаца тј. еластичности материјала и осталих својстава материјала која су битна са аспекта примене, посебно у области израде пнеуматика. Одабиром оптималног садржаја и типа пунила као и типа прекурсора добијени су материјали који имају и задовољавајућу термичку стабилност и механичка својства која су потребна у специфичним условима експлоатације.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наука о материјалима данас интензивно разматра умрежене материјале било да су то еластомери, смоле или гелови. Пре било каквог фундаменталног или индустријског разматрања материјала на бази полимерних мрежа неопходно је упознати се са основним дефиницијама мреже и чвора мреже. Полимерна мрежа је тродимензионална структура настала међу-ланчаним или унутар-ланчаним интеракцијама (спајањем) макромолекула уз постојање тополошких чворова услед заплетености ланаца [24]. Раније су полимерне мреже добијане претежно реакцијама између малих молекула мономера или преко умрежавања примарних ланаца. Развојем нових технологија и материјала полимерна мрежа настаје спајањем претходно формираних молекула полимера које називамо прекурсори мреже. Њихова структура има изузетан утицај на топологију чворова и архитектуру саме мреже. Према IUPAC-у чвор мреже је мала област у макромолекулу од које полазе најмање три ланца који доводе до гранања. Може се дефинисати и као хемијска веза, атом или група атома која спаја два ланца макромолекула или два дела истог ланца као резултат умрежавања [25].

Живи организми су у великој мери сачињени од геластих умрежених материјала, што је од суштинског значаја за физиолошке функције. Биолошки гелови, присутни у ткивима животиња, биљака и микроорганизама, омогућавају механичку стабилност, транспорт супстанци и заштиту од спољашњих утицаја. Проучавање ових структура пружа увид у механизме адаптације и представља основу за развој биомиметичких материјала. Мреже се данас срећу у великом броју технологија и у интердисциплинарним областима као што су: фармацеутско инжењерство, електроника и биоматеријали. Полимерне мреже се данас користе у медицини било као имплантанти ради замене неког оштећеног дела организма (нпр. вештачка очна сочива) или ради реализовања неке телесне функције. Нове технологије омогућавају креирање структуре хибридних материјала на молекулском нивоу. Тако се могу добити еластомерне мреже са тачно дефинисаним дужинама ланаца и густинама умрежења које се могу користити као вештачка кожа или као носачи лекова, протеина или ткива [26].

У току процеса умрежавања макромолекула, избором врсте и количине компонената добијају се материјали жељене еластичности, механичких и хемијских

карактеристика. Како је највећи број полимерних материјала међусобно немешљив или ограничено мешљив, стога се у процесима умрежавања добијају претежно некристалне структуре, хетерогеног стања. Стварањем вишефазних система карактеристике појединих фаза могу бити делом очуване или знатно промењене услед утицаја међумолекулских интеракција. Због тога су савремена истраживања и индустријска пракса гумарске индистрије усмерена ка употреби постојећих полазних полимера и добијању нових типова еластомерних материјала са новим модификованим макромолекулима. Суштина процеса умрежавања је хемијска реакција између ове две врсте макромолекула, у различитим молским односима који у присуству изабраних убрзивача, активатора, пунила, омекшивача итд., формирају мрежу. Умрежавање макромолекула каучука представља тополошки критичан феномен када од ансамбла линеарних ланаца настаје тродимензионална мрежа макромолекула [27-31].

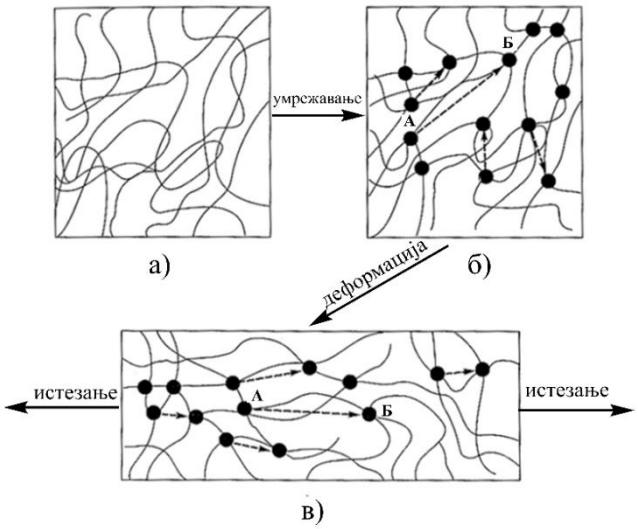
Суштина је разумевање механизама деформације умрежених материјала при статичком и динамичком дејству поља, а оно се не може замислити без примене теорија еластичности гуме и теорија о настанку полимерних мрежа [32]. За разлику од осталих материјала, гума може достићи повратно истезање и до десет пута веће од почетних димензија. Могућност еластичне деформације се остварује услед промене молекулског распореда, тј. промене ентропије система умрежених макромолекула. Многи полимерни материјали имају својства еластомера, али су практично примењиви само они код којих је температура стакластог прелаза нижа од -20°C, чиме се на температурама употребе увек испољава гипкост ланаца.

Однос између настајања (или процесирања) структуре и својства и развој вишефункционалних прекурсора који се умрежавају и гранају није увек једноставан за предвиђање и разумевање. У многим лабораторијама су развијене методе синтезе добро дефинисаних мрежа чија је структура најближа идеалној тзв. моделној мрежи. Принцип тих метода је раздвајање полимеризационог процеса од реакције у којој настаје мрежа. Циљ прве етапе је припрема линеарног прекурсора полимера код кога се на оба краја смештају реактивне групе. У другој етапи се образују везе између ланаца прекурсора и формирају чворови мреже. Експерименти изведени на моделним умреженим системима (са великом и малом функционалношћу) служе као улазна информација за формулисање и проверу

конкретних и коректних теоријских приступа реакција умрежавања. Теорије настајања мрежа потврђене експериментима су од великог значаја за разумевање и предвиђање односа настајање-структура-својства и развој вишефункционалних прекурсора који се умрежавају и гранају. Код полифункционалних система који се умрежавају и гранају то је знатно теже него код двофункционалних система који дају линеарне полимере.

Макроскопском узорку еластомера, који се састоји од скупа великог броја линеарних макромолекула, еластичност се знатно повећава њиховим повезивањем, умрежавањем којим се спречава „клизање“ једног полимерног ланца преко других. Довољан број умрежења постиже се повезивањем сваких 50-100 понављајућих јединица, тако да је полимерни молекул са степеном полимеризације, од 1000-2000, бочно повезан са суседним молекулама. Тако мала густина умрежења битно не утиче на покретљивост и конформацијске промене макромолекула.

У гумарској индустрији се неумрежени полимер назива *каучуком,* а процес међусобног повезивања молекула каучука вулканизацијом. Тај се процес обично изводи сумпором или његовим једињењима и уз друге додатке добија се производ под називом *гума.* Каучук и гума имају заједнички назив *еластомер.* Умрежавање и деформације еластомерних макромолекула шематски су приказани на слици 1.



Слика 1. Приказ умрежавања и деформације еластомерних макромолекула: а) линеарна структура, б) умрежење, в) деформација истезањем [33].

Основни појмови за систем полимер-полимер су:

- бленда, умрежени материјал на бази две или више врсти каучука, различитих или сличних молекулских маса и расподеле молекулских маса;
- смеша-индустријски термин, односи се на системе који могу да умрежавају, и оне поред једног или више врста каучука садрже пунило, систем за умрежавање, омекшивач и др.
- компатибилност, описује међусобни однос молекулских врста у умреженом систему на бази два или више каучука, тако да је он хомоген у термодинамичком смислу речи.

2.1. Природни и синтетички каучук и полимерни материјали

Каучук (од индијанског ***cau-uchu*** дрво које плаче) је назив за групу полимерних материјала који могу да буду природног или синтетског порекла. Има података да је Колумбова експедиција при повратку из Америке, поред других „новина“ донела и полимерни материјал добијен из сока који се цеди засецањем стабла *Havea Brasiliensis* које су индијанци користили за израду посуда за течност и обућу, као и за лопте за ритуалне игре. Овај материјал касније је добио назив природни каучук. Вековима изучаван драгоцени материјал – каучук, довео је данас до развијене моћне индустрије еластомерних материјала, која је у свом динамичном развоју била и велики генератор развоја других привредних грана.

Захваљујући својим изванредним изолационим својствима (табела 1), различити типови каучука представљају незаменљив материјал у изградњи електро-изолационих система, као и у производњи помоћне опреме, заштитне одеће и обуће за рад у условима повећаног електричног ризика. Каучуци се одликују високом диелектричном јачином, отпорношћу на електрични лук, као и способношћу амортизације механичких вибрација, што их чини идеалним за примене у електротехничкој и енергетској индустрији. Поред тога, каучуци показују изванредна механичка својства при динамичком напрезању. Како је приказано у табели 2, управо се на основу ових механичких и применских карактеристика врши селекција типа каучука у складу са захтевима конкретне примене.

Табела 1. Електрична својства (отпорност, диелектрична снага, диелектрична константа и фактор губитака) изолационих материјала најчешће коришћених у производњи каблова.

Материјал	Отпорност (Ωcm)	Диелектрична снага (kw/mm)	Диелектрична константа (kHz)	Фактор губитка (kHz)
NR	10^{15} - 10^{17}	2,36 – 31,5	2,1 – 3,7	0,0023 – 0,0030
SBR	10^{15}	19,7 – 27,6	2,5 – 3,7	0,0009
CR	10^{11}	5,9 – 23,6	9,0	0,030
EPM	10^{15} - 10^{17}	35,4	3,17 – 3,34	0,0066 – 0,0079
EPDM	10^{15} - 10^{17}	35,4 – 41,3	3,0 – 3,5	0.004 (60Hz)
PE	> 10^{22}	17,7 – 27.6	2,28 – 2,35	1-2 x 10^{4}
Silikon	10^{11} - 10^{17}	19,7 – 27,6	3,0 – 3,5	0,001 – 0,010
PVC	1.4 x 10^{12} 5 x 10^{13}	19,7 – 27,6	3,5 – 11,7	0,058 – 0,09
PTFE	10^{19}	15,7 – 19,7	1+0.2381D	<10^{4}
BR	10^{17}	15,7 – 23,6	2,38 – 2,42	0,03 – 0,086

PTFE – политетрафлуоретилен

Табела 2. Упоредни приказ најважнијих својства различитих типова еластомера.

Својство/каучук	**NR**	**BR**	**NBR**	**EPM/EPDM**	**IIR**	**IR**	**CR**	**MQ**
Max. температура примене (°C)	76	94	76	248	94	85	94	92
Min. температура примене (°C)	58	40	103	-31	49	31	22	112
Отпорност на цепање				3				
Отпорност на абразију	5	5		3		4		2
Отпорност на нафту/гориво				1		3	4	3
Отпорност на спољашње услове/озон	2	2	2	5			2	
Отпорност на бубрење				5		3	4	
Отпорност на горење				1				
Еластичност на ниским температурама				3				
Еластичност на високим температурама				3				
Замор				4				2
Везивање са металом	5	5	5	3				
Везивање са текстилним материјалом	5	5	5	3		5	4	

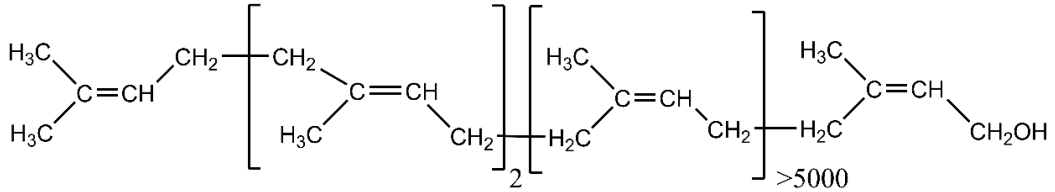
5-одлично, 4-добро, 3-задовољавајуће, 2-не задовољава неке примене, 1-лоше

2.1.1. Природни каучук-NR

Природни каучук се добија из каучуковог дрвета засецањем и сакупљањем каучуковог млека. Овај млечно-бели латекс је течност беле боје који у себи садржи 35–40 мас% каучука, беланчевине, смоле, шећерне материје, соли калијума, магнезијума и калцијума и воду [34]. Састав каучуковог латекса је променљив у зависности од старости и врсте дрвета које се екплоатише. Каучук се из латекса добија коагулацијом помоћу слабих органских киселина (сирћетна или мравља), при чему каучук исплива на површину течности. На ваздуху брзо оксидише, па му се додају стабилизатори, како би се спречила самокоагулација.

Главни комерцијални извор латекса природног каучука је амазонско каучуково дрво (*Hevea brasiliensis*), члан породице млечика, *Euphorbiaceae*. Некада пореклом из Бразила, ова врста је сада пантропска и јако је пожељна јер се лако узгаја. Многе друге биљке производе облике латекса богате полимерима изопрена, мада не производе све употребљиве облике полимера тако лако као *Para*. Неки од њих захтевају сложенију обраду да би се произвело било шта налик употребљивој гуми, а већину је теже топити. Неки производе друге пожељне материјале, на пример гутаперку (*Palakuium gutta*) и чикл од врсте *Manilkara*.

Природни каучук је састављен од изопренских јединица које се понављају. У свакој изопренској јединици је присутна двострука веза, тако да се хемијским реакцијама на њих могу адирати по један молекул водоника, брома или хлороводоника. Природни каучук је *cis*-1,4-полиизопрен, слика 2.



Слика 2. Структурна формула природног каучука.

Природни каучук је на ниским температурама од око 0°C, крт и ломљив, а на температурама преко 50°C омекшава, еластичност се смањује и постаје лепљив. Највећа еластичност природног каучука је на температурама од 35-50°C, а највећа пластичност на 75°C. На 100°C каучук постаје вискозан, а на 120°-150° C почиње његова деградација, загревањем изнад 100ºC постаје „воскасто мекан“. На тим температурама има својство пластичног материјала, што је последица аморфне

структуре. Испод 10ºC каучук може делимично кристалисати и тада долази до пораста његове густине. NR почиње да се топи на приближно 180°C. Чист каучук је мек и еластичан. Растворан је у органским растварачима, али не у ацетону и алкохолу. Специфична тежина му је 0,91-0,93 g/cm³. Каучук лако апсорбује влагу и до 10%, а многе супстанце се лако диспергују или растварају у њему (сумпор, боје, пигменти, чађ, уља, воскови, масне киселине, амини). Најчешће се умрежава сумпором те се тај начин умрежавања назива *вулканизација*, и представља процес хемијског спајања дугих савитљивих ланаца каучука са сумпором или сумпорним једињењима у коме се остварује тродимензионална умрежена структура која је предуслов за остварење великих повратних деформација.

NR показује јединствена физичка и хемијска својства. Понашање при напону и деформацији испољава Mulins-ов и Payne-ов ефекат и моделује се као вискоеластичан [35], иако NR кристалише. Пошто у свакој понављаној јединици постоје ослабљене алилне везе, природна гума је подложна вулканизацији, али је и осетљива на утицај озона, кисеоника и UV зрачења [36, 37]. Лоше особине природног каучука су: сагорљивост, неотпорност према уљу, кисеонику, озону, упадљиво опадање чврстоће са временом, непостојаност према нафтним дериватима, недовољна граница употребљивости на повишеној температури.

Синтетички и природни полиизопрен су изведени из различитих прекурсора, изопентенил пирофосфата и изопрена. Каучук је полимер *cis*-1,4-полиизопрен са молекулском тежином од 100000 до 1000000 g/mol. Типично, мали проценат (до 5% суве материје) других материјала, као што су протеини, масне киселине, смоле и неорганski материјали (соли) се налазе у природном каучуку [38]. Полиизопрен се, поред добијања из природних извора, може синтетисати и индустријским путем, при чему се производ назива „синтетичка природна гума“. Иако оба облика имају сличну хемијску структуру – *cis*-1,4-конфигурацију – процеси њиховог добијања се знатно разликују. Природни каучук настаје биосинтезом, док се синтетички полиизопрен добија катализованом полимеризацијом изопренског мономера у контролисаним условима, уз примену специфичних катализатора (нпр. Ziegler–Natta система), који омогућавају добијање жељене стереохемије и молекулске масе. Неки извори природне гуме, као што је гутаперка, се састоји од *trans*-1,4-полиизопрена, структурног изомера који има слична својства.

2.1.2. Стирен-бутадиенски каучук-SBR

SBR показује боља својства у односу на природни каучук (NR) када је реч о отпорности на топлоту, светлост и процес старења, што га чини погодним за примене у условима повишене температуре и изложености UV зрачењу. Ипак, један од недостатака SBR-а је дужи временски интервал потребан за вулканизацију у поређењу са NR-ом, као и смањена лепљивост, што може утицати на технолошки процес обликовања. Са друге стране, повећањем садржаја стирена у полимеру долази до побољшања електроизолационих својстава, што додатно проширује спектар примене SBR-а у електротехничкој индустрији.

Према температури полимеризације SBR каучуци се деле на:

- нискотемпературни (на температури испод 50°C) и
- високотемпературни (на температури од 50°C).

SBR каучук се сматра једним од најзначајнијих и најшире примењиваних синтетичких каучука у свету, пре свега због своје доступности, повољног односа цене и перформанси, као и добре отпорности на хабање. Добија се процесом кополимеризације стирена и бутадиена, при чему се, у зависности од услова и начина полимеризације, може добити низ различитих типова са специфичним својствима. Однос мономера утиче на механичка, термичка и електроизолациона својства, што омогућава широк спектар примене – од аутомобилских гума и транспортних трака до еластомерних заптивки и обуће. У SBR-у стирен и бутадиен могу бити поређани на више начина. Два мономера могу бити насумично распоређени или у блок распореду, који подразумева дугачке сегменте једне врсте мономера после којих следе дугачки сегменти других врста мономера. Такође сегменти се могу калемити на основни ланац па се добија SBR са калемљеном структуром. У зависности од начина добијања разликује се и структура каучука на бази стирена и бутадиена. SBR добијен у емулзионој средини обично садржи око 23% стирена, насумично распоређених у макромолекулу, остатак чине уграђени мономери бутадиена, највише са *trans*-структуром. Синтеза SBR каучука у раствору омогућава бољу контролу процеса и саме структуре полимерног ланца.

SBR каучук спада у аморфне полимере који не кристалишу. Растворан је у ароматичним и алифатичним угљоводоницима, непостојан је према уљу за

подмазивање и самозапаљив је. SBR каучук је полимер молекулске масе од 150000 до 400000 g/mol. Каучук на бази стирена и бутадиена је мекан материјал, лоших механичких својства, мале еластичности. Додатком сумпора, или неког другог средства за вулканизацију, ланци каучука се реаговањем двоструких веза повезују умрежавањем. Тако умрежен каучук је тврд, еластичан материјал, добрих механичких својстава, не раствара се у растварачима већ бубри. Користи се за производњу пнеуматика, црева, разне обуће, за облагање електричних каблова итд.

У савременој индустрији постоји велики број различитих комерцијалних типова стирен-бутадиен каучука (SBR), који се разликују према начину синтезе (емулзионом или раствором), садржају стирена, врсти и концентрацији емулгатора, стабилизатора и коагуланта, као и по типу и количини додатих уља и чађи. Ове варијације омогућавају фино подешавање физичко-механичких, процесних и примењених својстава SBR-а у складу са захтевима конкретне примене..

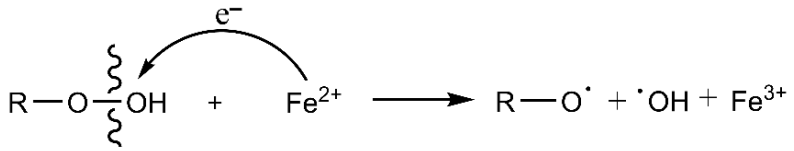
2.1.2.1. Механизам реакције кополимеризације стирена и бутадиена

Стирен-бутадиенски каучук се добија радикалном полимеризацијом у емулзији при ниским температурама. Кополимеризација стирена и бутадиена се одиграва при температури од 5 до 10°C и притиску од 3,5 до 6,8 бара. Реакција се одвија у воденој емулзији при чему се пропорционално додаје одређена количина бутадиена, стирена, модификатора, активатора, иницијатора, емулгатора и процесне воде уз константно мешање.

Кополимеризација стирена и бутадиена се може поделити у четири фазе:

I. Стварање почетног радикала

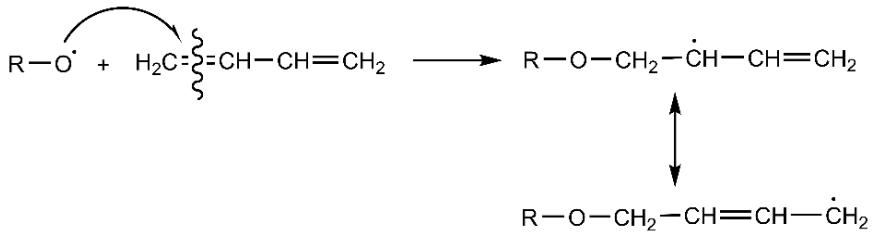
Под дејством вишевалентног метала, најчешће Fe^{2+}, долази до стварања радикала, распадом пероксида. На слици 3 је приказана активација пероксида помоћу двовалентног јона гвожђа.



Слика 3. Активирање пероксида двовалентним јоном гвожђа.

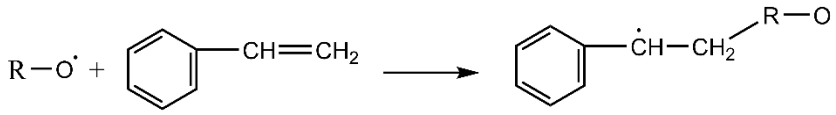
Слободни радикали вероватно настају у воденој фази, потом прелазе у

хидрофобан простор мицела где долази до реакције са мономерима. Реакција између мономера и слободног радикала се одвија раскидањем двоструке везе, где се један електрон спарује са слободним електроном радикала, а други електрон остаје неспарен, чиме се ствара нови активни центар. На сликама 4 и 5 приказане су реакције везивања слободног радикал пероксида за мономере бутадиена и стирена.



Слика 4. Реакција иницијације бутадиена.

Након стварању бутадиенског радикала долази до успостављања равнотеже између два резонантна облика. Уколико даље реагује први облик настаје 1,2-структура, а уколико реагује други облик настаје 1,4-структура.



Слика 5. Реакција иницијације стирена.

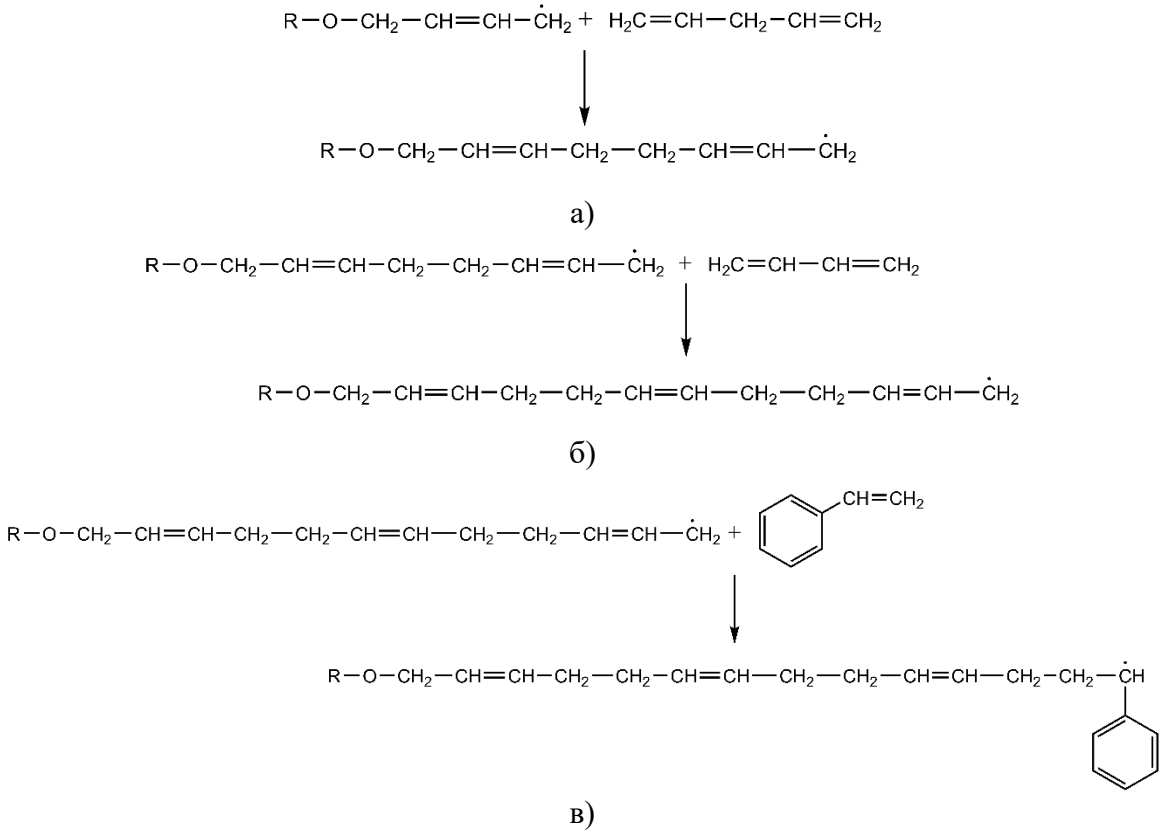
Настали радикал стирена је знатно стабилнији од радикала бутадиена, због могућности формирања различитих резонантних структура услед присуства ароматичног језгра.

Због присуства коњугованог система двоструких веза 1,3-бутадиен је реактивнији, због чега је његова реакција са радикалом пероксида статистички вероватнија.

II. Раст ланца-пропагација

Током пропагације долази до везивања стирена и бутадиена за растући ланац полимера. Због мањег присуства мономера стирена у емулзији, као и мање реактвности у односу на молекуле бутадиена, у полимерном ланцу се налази више молекула бутадиена него стирена. Према теоријским претпоставкама однос стирена

и бутадиена у полимерном ланцу износи 3:1, уз одступања (слика 6) уз претпоставку да је радикал прво ступио у реакцију са мономером бутадиена, где реагују три молекула бутадиена и један молекул стирена.



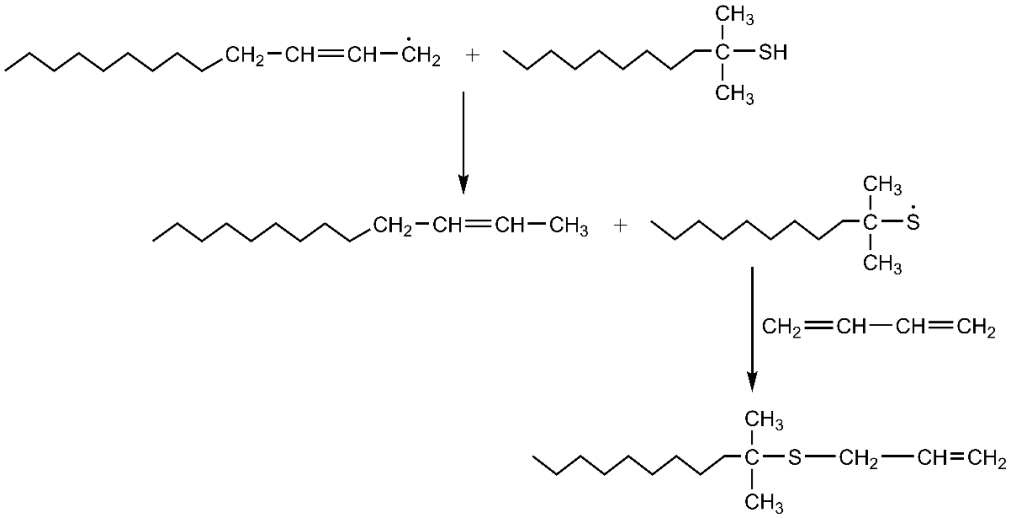
Слика 6. Реакција раста ланаца са а) и б) мономерима бутадиена и в) стиреном.

III. Пренос ланчане активности

Полимери садрже макромолекуле истог хемијског састава, али различите величине. У полимерној структури присутни ланци су најчешће различите дужине што их чини полидисперзним. Дужина ланца макромолекула је пропорционално повезана са његовом молекулском масом, сходно томе молекулска маса расте са порастом дужине полимерног ланца. Потребно је контролисати дужину молекулског ланца због чињенице да својства полимерних ланаца зависе од средње молекулске масе и расподеле молекулских маса. Најбоље особине крајњег производа се добијају код полимера са малом полидисперзношћу.

Дужина полимерног ланца се може контролисати регулаторима молекулске масе при чему се највише користи једињење из групе тиола. Средња молекулска маса полимера је обрнуто пропорционална концентрацији регулатора молекулске

масе. Активни део регулатора молекулске масе је S-H веза. Због поларности сумпора ова веза је слабија и подложна је дејству радикала. У реакцији регулатора молекулске масе са растућим полимерним радикалом долази до стабилизације радикалског ланца који узима један електрон из S-H везе. На овај начин прекида се раст полимерног ланца. Реакција полимеризације и даље тече, јер настали радикали иницирају стварање новог ланца дејством на молекул мономера (слика 7).



Слика 7. Реакција трансфера ланчане активности.

IV. Завршетак раста ланца

На основу жељених крајњих особина каучука на бази бутадиена и стирена установљено је да се најбоље карактеристике добијају при конверзији мономера у полимере од 60%. Када принос у латексу дође до вредности од 60% прекида се реакција полимеризације додавањем раствора за прекидање раста ланца-стопера. Стопер садржи супстанцу која реаговањем са активним центром полимерног ланца прекида његову активност. Поменута супстанца донира два електрона стабилишући два активна центра полимених ланаца, распадајући се на два нова једињена, која могу да деактивирају по још један активни центар.

2.1.3. Полибутадиенски каучук-BR

Полибутадиен је синтетички каучук. BR је полимер настао полимеризацијом мономера 1,3-бутадиена. Полибутадиен има високу отпорност на хабање и користи се посебно у производњи гума, на које се троши око 70% од укупне производње. Још 25% се користи као адитив за побољшање жилавости (отпорности на удар)

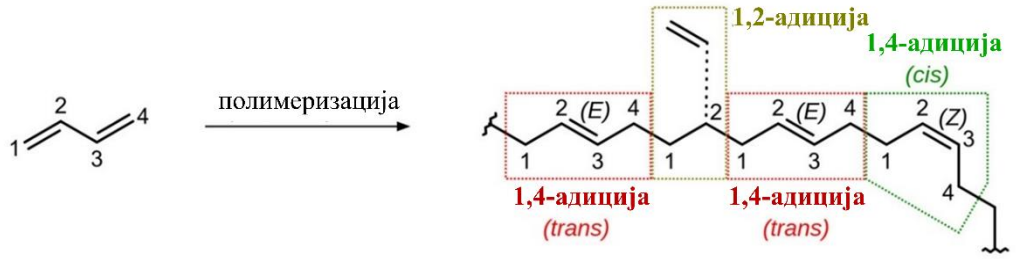
пластике као што су полистирен и акрилонитрил-бутадиен-стирен каучук (NBR). Полибутадиен је чинио око четвртину укупне глобалне потрошње синтетичких гума у 2021. години. Такође се користи за производњу лоптица за голф, разних еластомерних предмета и за облагање или капсулирање електронских склопова, нудећи високу електричну отпорност. Полибутадиен је типично умрежен сумпором, међутим, показано је да се може умрежити дејством UV зрачења, када су *bis*-бензофенон адитиви додати почетној у формулацију.

IUPAC-ов назив полибутадиена је поли(бута-1,3-диен). Буна гума је термин који се користи да опише рану генерацију синтетичке полибутадиенске гуме коју је у Немачкој производио Bayer користећи натријум као катализатор.

2.1.3.1. Полимеризација бутадиена

Годишња производња полибутадиена износила је 2,0 милиона тона у 2003. години. То га чини другим најмасовнијим синтетичким каучуком по запремини, иза стирен-бутадиена (SBR).

1,3-Бутадиен је једноставан коњуговани диенски угљоводоник који реакцијом полимеризације формира полибутадиен (слика 8).



Слика 8. Полимеризација 1,3-бутадиена и добијање *cis-, trans-* и *vinil-* полибутадиена.

Бутадиен може да полимеризује на три различита начина, названа *cis*-, *trans*- и *vinil*-. *Cis*- и *trans*- форме настају такозваном 1,4-полимеризацијом. Особине добијених изомерних облика полибутадиена се разликују. На пример, "високи *cis*-"-полибутадиен има високу еластичност и веома је популаран, док је такозвани "високи *trans*-" пластични кристал са мало корисних примена. Садржај *vinil*-изомера у полибутадиену обично није већи од неколико процената. Поред ове три врсте повезивања, полибутадиени се разликују по степену гранању и молекуларној

маси.

Trans-двоструке везе формиране током полимеризације омогућавају полимерном ланцу да остане прилично раван, дозвољавајући деловима полимерних ланаца да се поравнају како би формирали микрокристалне регионе у материјалу. *Cis*-двоструке везе узрокују савијање у полимерном ланцу, спречавајући полимерне ланце да се поравнају и формирају кристалне регионе, што резултира већим регионима аморфног полимера. Утврђено је да ће значајан проценат конфигурација *cis*-двоструке везе у полимеру резултирати материјалом са флексибилним квалитетима еластомера. У полимеризацији слободних радикала, и *cis*- и *trans*-двоструке везе ће се формирати у процентима који зависе од температуре. Катализатор (табела 3) који се користи у производњи значајно утиче на врсту полибутадиенског производа.

Табела 3. Типичан састав полибутадиена зависно од употребљеног катализатора.

Катализатор	Моларни део (%)		
	Cis-	*Trans-*	*Vinil-*
Неодијум	98	1	1
Кобалт	96	2	2
Никл	96	3	1
Титанијум	93	3	4
Литијум	10-30	20-60	10-70

Полибутадиен се у великој мери користи у различитим деловима аутомобилских гума; производња гума троши око 70% светске производње полибутадиена, при чему највећи део чини "високи *cis*-изомер". Полибутадиен се првенствено користи у бочној страни камионских гума, што помаже да се побољша животни век од замора услед непрекидног савијања током вожње. Као резултат тога, гуме неће експлодирати у екстремним условима рада. Такође се користи у делу газећег слоја огромних камионских гума да побољша хабање, тј. смањи хабање, и да се пнеуматик хлади пошто унутрашња топлота брзо излази. Оба дела се формирају екструзијом.

Његови главни конкуренти у овој примени су стирен-бутадиен каучук (SBR)

и природни каучук. Полибутадиен има предност у односу на SBR у нижој вредности тачке остакљења-T_g, што му даје високу отпорност на хабање и низак отпор котрљања. Ово гумама даје дуг животни век и ниску потрошњу горива. Међутим, нижа вредност T_g такође смањује трење на мокрим површинама, због чега се полибутадиен скоро увек користи у комбинацији са било којим од друга два еластомера [13, 16]. Око 1 kg полибутадиена се користи по гуми у аутомобилима, а 3,3 kg у комуналним возилима.

Полибутадиен се такође користи као везиво у комбинацији са оксидантом и горивом у разним чврстим ракетним појачивачима као што су јапанска ракета за лансирање H-IIB и ESA Ariane 5; обично се користи као полибутадиен са хидроксилом (HTPB) или полибутадиен са карбоксилом (CTPB).

2.2. Настајање полимерних мрежа

На почетку примене умрежених материјала нису постојале теорије о настајању њихових мрежа, а чиста емпирија није била довољна да се подстакне даљи развој и усавршавање крајњих својстава ових материјала. То произилази из чињенице да и мале промене у структури, реактивности и функционалности одабраних реакционих компоненти, начину и условима синтезе имају велик утицај на ток реакције умрежавања, квалитет производа, а самим тим и економске последице. Чак и моделне мреже које се добијају у лабораторијским условима увек садрже дефекте, док су индустријски материјали још мање савршени. Мора се имати у виду и чињеница да се дефекти у структури често стварају намерно ради постизања одређених својстава. Стога је неопходно применом теорије и математичким поступцима предвидети структуру материјала за специфичне намене. Уколико се жели добити умрежени материјал посебних својстава веома је важно развијати и нове поступке умрежавања који су често копија појава у природи као што је настајање биоеластомера (умрежавање беланчевина: еластин, резилин, колаген, абдуктин).

Умрежавање представља процес формирања хемијских веза између ланаца полимера, чиме се добија тродимензионална мрежаста структура и може се вршити на различите начине: сумпором (вулканизација); пероксидом; фенолним смола; зрачењем (γ–зраци); металним оксидима (нпр. ZnO, MgO); помоћу ZDMA (цинк диметакрилатом) или полиуретанским прекурсорима (код специјалних еластомера).

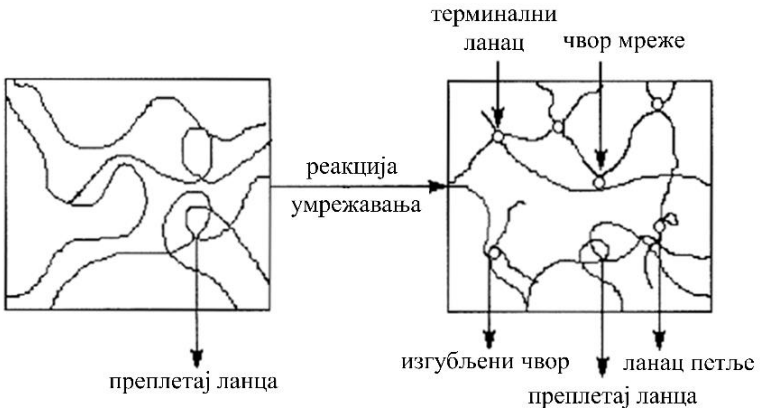
Методе које се најчешће користе да би се синтетисала нека полимерна мрежа не дају потпуну контролу над унутрашњом структуром. Радикалном кополимеризацијом просечна дужина еластичних ланаца може се израчунати само приближно и у многим случајевима добијене мреже су макроскопски нехомогене. Процес „вулканизације“ (спајање линеарних „примарних“ макромолекула, разичитих врста каучука на пример) се одвија насумично, а дужина активних ланаца мреже за дати узорак се мења у широком опсегу. У том случају је потпуно предвиђање укупног броја насталих чворова немогуће исто као и броја насталих висећих ланаца.

Савршена мрежа треба да испуњава следеће захтеве:

- Да буде хомогена, што подразумева константност густине сегмената и густине умрежења у целом посматраном узорку;
- Да буде изграђена искључиво од еластично-активних ланаца који имају задатак да споје два различита чвора мреже;
- Ланци морају да буду довољно дугачки, а просечан степен полимеризације мора да буде познат, што значи да ланци у том случају подлежу *Gauss*-овој статистици;
- Функционалност чворова у мрежи мора бити позната и константна, при чему функционалност представља број еластично активних ланаца који се срећу у истој тачки.

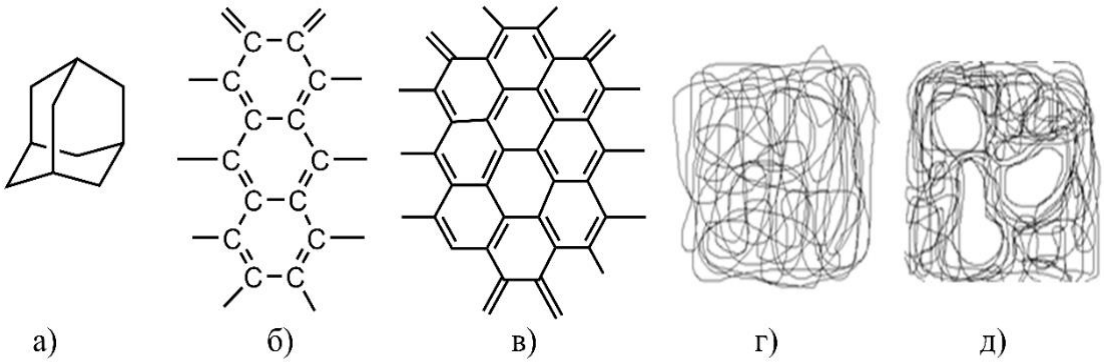
Основни параметар полимерне мреже је густина умрежености. Она може бити изражена преко броја чворова мреже или броја еластично ефикасних ланаца по јединици запремине [33]. Ове две величине су пропорционалне једна другој, и њихов стваран однос зависи од функционалности чворова, односно броја ланаца који се гранају из чвора. Густина умрежености по Henceforth-у је дефинисана као број чворова мреже по јединици запремине. Густина умрежености је обрнуто пропорционална просечној молекулској маси ланаца између чворова мреже, преко које се такође могу изразити својства мреже. Вредност густине умрежености може бити реда величине 10^{-3} mol/cm^3 за типичне еластомерне материјале, што одговара броју од 15 до 1500 мономерних јединица између чворова мреже. Густина умрежености је од фундаменталног значаја за полимерне мреже, и одређује многа физичка својства финалног материјала. Међутим увек треба разликовати физичке

од хемијских чворова мреже, слика 9, с обзиром да својства еластомерних материјала зависе управо од овог односа умрежености.



Слика 9. Реакција умрежавања линеарних полимерних ланаца [39].

Мреже могу бити дводимензионалне и тродимензионалне, регуларне или нерегуларне, хомогене и нехомогене итд. У делимично регуларне мреже спадају тзв. макропорозне мреже у којима полимерна матрица није распоређена по целој запремини материјала, већ оне имају поре кроз које лако улазе растварачи и раствори, као што је то случај код гелова. Регуларно разгранате мреже изграђене су од структурно еквивалентних јединица. Према могућности раста (просторност раста) деле се на мреже нултог, I, II и III реда, слика 10.



Слика 10. Типови полимерних мрежа а) тродимензионална мрежа нултог реда (облик кавеза) адамантана; б) планарна мрежа првог реда (лествичаст облик) PB; в) дводимензионална мрежа II реда (“паркетни“ облик) графита; г) тродимензионална (макропорозна) и делимично регуларна мрежа III реда (д) [40].

Полибутадиен има мрежу I реда која је лествичаста, а графит има дводимензионалну мрежу II реда. Мрежу III реда има дијамант.

Најважнији параметри који карактеришу структуру мреже су:

1. просечна молска маса ланаца мреже (Mc),
2. просечна функционалност чворова мреже (fe),
3. број еластично-активних ланаца мреже по јединици запремине (νEANC),
4. број чворова по јединици запремине (μ) и
5. ниво кругова (ξ) који представља у ствари меру повезаности мреже.

2.2.1. Хемија и технологија умрежавања

Од посебног интереса је познавање процеса умрежавања каучука, прекурсора гуме, који често може бити веома комплексан. Умрежавање представља процес интермолекулског повезивања независних макромолекула каучука попречним хемијским везама и то резултује настајањем јединствене просторне мреже односно еластомерне мреже. Физичка својства еластомерних мрежа директно зависе од густине хемијских веза мреже односно од степена умрежености материјала. Чињеница да се велика количина каучука троши у поступку добијања гумених производа, где овакви системи могу имати и десетине различитих компоненти довољно говори о комплексности овог процеса. Због тога су многа истраживања усмерена на проучавање структуре каучука, његовог утицаја на финална својства гуменог материјала, као и проучавање утицаја разних додатака, са посебним акцентом на утицај пунила.

Умрежени еластомерни материјали имају веома значајну улогу у многим гранама индустрије (грађевинској, индустрији премаза, смола, авионској, биомедицини, фармацији итд). Промене у структури, реактивности и функционалности полазних компоненти, чак и када су оне минималне, битно утичу не само на реакцију умрежавања већ и на финална својства еластомерног материјала. Ово је посебно изражено приликом добијања еластомерних нано-композита, због присуства нано-честица. Због тога је познавање механизма разградње еластомерних материјала (под дејство различитих фактора) и трајност еластомера од суштинског значаја за примену у савременим технологијама.

Разградња представља неповратну промену у самој структури еластомера који подсећа на корозију метала. У суштини било која промена својстава полимера у односу на полазна или жељена својства назива се “деградација”. У том смислу, деградација је генерички израз за бројне реакције које могу да се одвијају у полимерном материјалу нарушавајући му применска својства. Деградација полимера укључује неколико типова физичких или хемијских процеса који су праћени са структурним изменама које доводе до разарања квалитета полимерних материјала (нпр. погоршање њихових механичких, електричних или естетских својстава) и коначно до потпуног губитка функционалности материјала. Познавање механизма разградње довело је до развоја ефикаснијих стабилизатора који спречавају или минимизирају негативан ефекат околине на својства еластомерних материјала [35, 41].

При пројектовању сировинског састава за добијање еластомерних материјала, кључно је одабрати полазне прекурсоре тако да процесом умрежавања настане структура отпорна на специфичне услове експлоатације и негативне утицаје из околине. Неколико студија се већ бавило блендама NR и различитих качука [42]. Hamed и сарадници [43] су проучавали физичка својства NR/SBR смеше након термичког старења. Sirisinha и сарадници [44] су истраживали вискоеластичност NR/NBR смеше и отпорност на уље, а Koshi [45] је проучавао промене физичких својстава NR/EVA смеше и отпорности на озон након термичког старења. Поред тога, објављено је и неколико радова који се углавном баве физичким својствима NR/BR мешавина као што су: отпорност на хабање, отпорност на савијање, прекидна чврстоћа и крутост при компресији и утицај чађи на својства NR/BR бленди каучука [46, 47]. Mallik [48] је проучавао ефекат термичког старења на физичка својства NR/BR мешавина при различитим односима мешања. Користећи методе термичке анализе (TG, DTG и DTA), Budruganec [49] је истраживао термичку стабилност у неизотермним условима. У међувремену, Ciutacu [50] је користио методе инфрацрвене (IR) спектрофотометрије да би истражио молекуларне интер-ланчане реакције мешавина на вишим температурама. SBR у поређењу са природним каучуком има бољу отпорност на топлоту и хабање. Током процеса екструзије, екструдат на бази SBR је гладак и његов облик остаје непромењен дуже време [51].

Ауто-гуме за путничка и теретна возила израђене су од композита на бази NR/SBR или NR/BR бленди каучука. Природни и стирен-бутадиен каучук су дуго мешани за многе сврхе, а једна од њих је и смањење цене финалних производа [52].

Механизам карактеристичних промена у полимерима, који су озрачени γ–зрацима, проучаван је у много публикација [53], при чему промене укључују разградњу и смањење дужине полимерних ланаца, као и попречно накнадно везивање. Гама зрачење је метода која се користи за умрежавање каучука, али излагање еластомерних материјала већој дози зрачења доводи до деградације материјала. Степен попречног везивања и разградња коју је претрпео полимер зависи од карактеристика његове структуре и присуства адитива и стабилизатора [54]. Попречне везе (-C-C-) које се образују зрачењем доводе до побољшања механичких својстава на вишим температурама [55]. Оне, такође, могу да доведу до веће отпорности на абразију и дејство озона [56]. Механичка својства полимера се знатно мењају под дејством високих енергија зрачења. Ово може бити последица било умрежавања, или кидања ланаца полимера.

2.2.2. Основне хемијске реакције умрежавања

Како би се добио пнеуматик, или било који други гумени производ, природни или синтетички каучук се мора прерадити у процесу умрежавања, од којих је најзаступљенији и најпознатији процес вулканизације [57]. Суштина вулканизације је увођење сумпора који повезује тј. умрежава ланце прекурсора.

Сумпорни систем се користи за умрежавање природних и синтетичких олефинских каучука. На овај начин се умрежавају: NR, SBR, NBR и IIR каучук. Такви системи обично садрже сумпор у количини од 2,5 до 3 phr (делова на 100 делова каучука) и убрзивач у количини од 0,5 до 1 phr. Синтетички каучуци захтевају већу количину убрзивача (1,5 phr) уз одговарајуће смањење количине сумпора. Често, комбинација једнаких делова убрзивача и сумпора даје добре вулканизате. Како се синтетички каучуци спорије умрежавају него природни каучук, примењује се смеша убрзивача како би се постигло време вулканизације као за природни каучук, док коришћење ZnO и стеаринске киселине као коактиватора има мањи ефекат него код природног каучука. Сматра се да за добро техничко умрежење треба остварити једно премошћење на 100 јединица мономера.

Органски убрзивачи вулканизације почели су се употребљавати почетком двадесетог века. Они, не само да омогућавају да време вулканизације буде смањено до 1 минут, већ се њиховом употребом добијају производи побољшаних карактеристика. Због краћег времена вулканизације, мања је отпорност од оксидативне деградације каучука, а и ефикаснија примена сумпора при умрежавању.

Прекидна чврстоћа код NR гуме током вулканизације достиже максимум, а затим полако опада. Модули се понашају слично, изузев што се максимум достиже касније него код прекидне чврстоће. Код NR каучука после достизања максимума на кривој вулканизације долази до опадања прекидне чврстоће и модула, и овај процес се назива реверзија.

SBR не показује смањење прекидне чврстоће у периоду превулканизације, већ остаје приближно константна. То је феномен познат као „напредовање вулканизације“. Модул и даље расте. Значајне разлике између NR и SBR уочавају се и при одређивању прекидног издужења. При превулканизацији SBR-а долази до значајног пада издужења, док су код NR те промене мале.

Бутадуенски каучук (BR) поседује малу незасићеност, па зато морају да се користе активнији убрзивачи и да се вулканизација изводи на вишим температурама. При умрежавању BR може да дође до реверзије, па се продужено грејање на температурама умрежавања мора избегавати. Како је сумпор мање растворан у BR него у другим каучуцима, његово дозирање у BR је смањено до испод 0,5 phr, а повећава се количина убрзивача. Цинк оксид, неопходан за активацију, истовремено побољшава и отпорност на старење при већим дозирањима. Стеаринска киселина није неопходна за активацију у бутадиенском каучуку, али се често додаје за олакшавање прераде. С обзиром на то да је бутадиенски каучук (BR) полимер високе засићености, при његовој преради и формулацији се препоручује употреба засићених омекшивача. Употреба незасићених омекшивача може довести до непожељних реакција са компонентама вулканизационог система, посебно са слободним радикалима и убрзивачима, што може резултирати инхибицијом вулканизације и смањењем степена умрежавања. Типични системи вулканизације за поменуте типове каучука су дати у табели 4.

Табела 4. Типични сумпорни системи умрежавања за олефинске каучуке.

Компоненте (phr*)	NR			SBR			NBR			EPDM	
Цинк оксид	6	5	5	3	4	4	2	5	5	5	2,5
Стеаринска киселина	0,5	1	0,5	3	2	2	3	1	1	-	0,5
TMTD[1]	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
MBT[2]	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,2
ZDC[3]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MBTS[4]	-	-	0,25	-	1,2	-	-	1,5	1,5	-	-
DPG[5]	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
CBS[6]	-	0,4	-	2	-	1	2	1,5	-	-	-
TMTM[7]	-	-	-	-	0,15	-	-	-	0,4	1,5	0,7
Сумпор	3,5	3	2,5	2	2	1,7	2	1,5	1,5	1,5	1,5
Време умрежавања (min)	40	30	20	30	25	25	30	25	20	25	55
Температура (°C)	141	141	141	153	153	153	153	153	153	165	165

*део на 100 делова каучука; [1]Тетраметилтиурам дисулфид; [2]Меркаптобензотиазол; [3]Цинкдитиокарбамат; [4]Дибензотиазол дисулфид; [5]Дифенилгванидин; [6]Бензотиазолсулфенамид; [7]Тетраметилтиурам моносулфид.

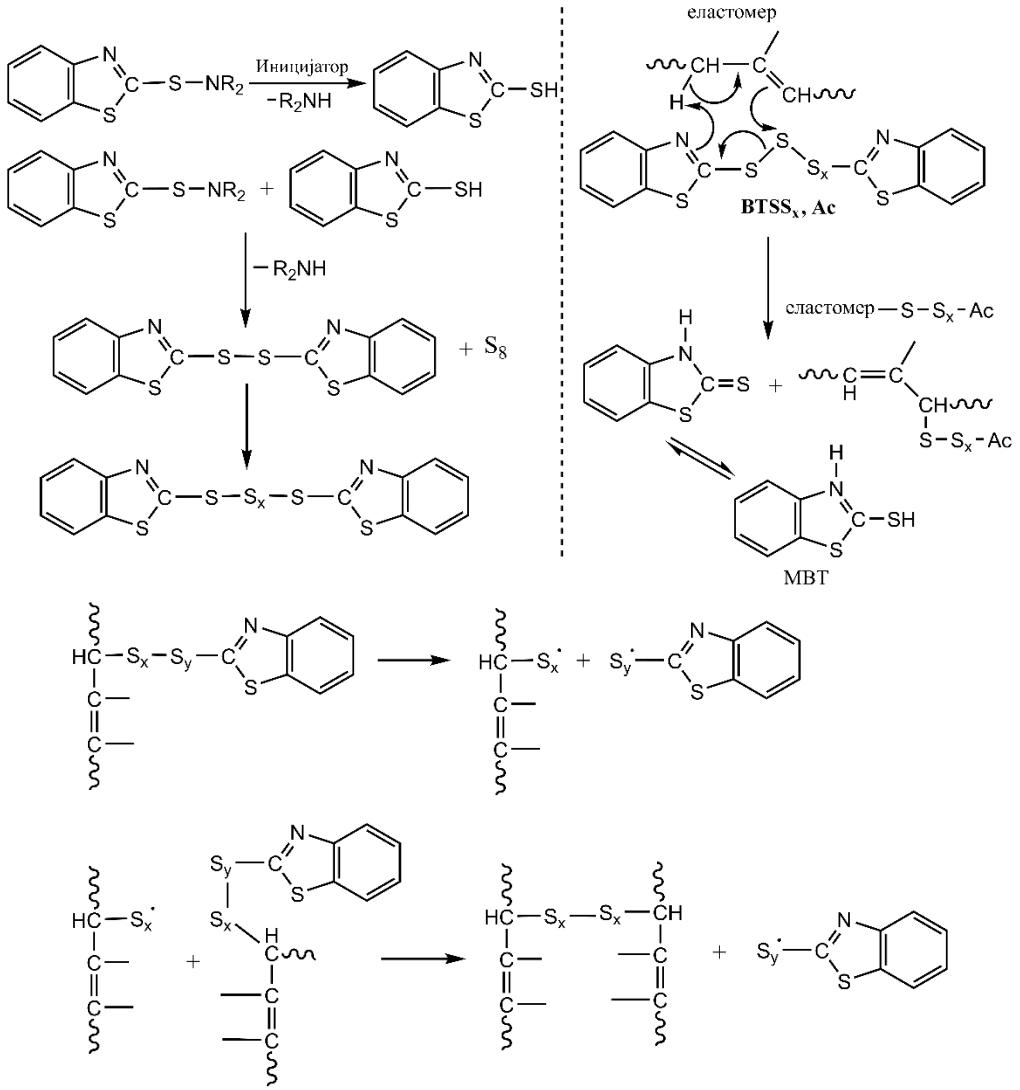
Вулканизација је реакција слободних радикала коју покреће убрзивач. Убрзивач има -S-N- везе са енергијом дисоцијације од 35 kcal/mol, које се лако могу раскинути топлотом процеса вулканизације изнад 140°C да би се произвели $-S^{\cdot}$ и $-N^{\cdot}$ радикали. Ови радикали нападају елементарни сумпор са релативно слабим везама на макромолекуларним ланцима да би формирали радикале сумпора, $-S^{\cdot}$. Радикали сумпора нападају алилне и бензилне водонике у макромолекуларним ланцима каучука ради формирања попречних (вулканских) веза. Ова селективност се може објаснити разликама у енергији дисоцијације релевантних веза: -S-S- везе (~54 kcal/mol), алилне C–H везе (~77 kcal/mol) и бензилне C–H везе (~77,5 kcal/mol). Иако алилне и бензилне везе имају сличне енергије, њихова повећана реактивност проистиче из стабилизације одговарајућих радикала путем резонанције (алилног и бензилног типа).

С обзиром на то да је за цепање везе потребно мање енергије што је енергија

везе нижа, убрзивачи прво иницирају радикале сумпора, који затим сукцесивно реагују са реактивним позицијама у макромолекулима каучука - при чему су алилни и бензилни водоници приоритетне мете. Овај механизам објашњава зашто каучуци са већим бројем алилних водоника (нпр. природни каучук) показују вишу реактивност у процесу вулканизације. Убрзивач се може активирати у присуству цинк стеарата, који се формира *in situ* реакцијом између стеаринске киселине и цинк-оксида током процеса мешања. Цинк стеарат затим формира комплексе са молекулима убрзивача (акцелератора), чиме се олакшава генерација активних радикала и иницира ланац реакција умрежавања. Овај механизам активације представља један од кључних корака у процесу вулканизације, јер директно утиче на брзину и степен формирања попречних веза у каучуковој мрежи [58]. Активирани акцелераторски комплекс формира виши активни комплекс са сумпором који обезбеђује полисулфидне везе са макромолекулима каучука. Убрзивач реагује са сумпором дајући мономерне полисулфиде структуре Ac–S_x–Ac, где је Ac органски радикал изведен из акцелератора (слика 11). Овај полисулфид реагује даље и формира моно-, ди- и цикличне сулфидне везе током вулканизације дисоцијацијом, рекомбинацијом и преуређењем сумпорних веза. Ове различите врсте сумпорних веза утичу на својства гуме и перформанси гума.

Генерално, реактивност водоникових атома у угљеничном ланцу макромолекула расте у следећем редоследу: примарни < секундарни < терцијарни угљеник, што је последица стабилизације насталих радикала путем хиперкоњугације. Међутим, водоници у алилним и бензилним групама показују чак већу реактивност од оних везаних за терцијарни угљеник, јер одговарајући алилни и бензил радикали се додатно стабилизацију путем резонанције. У том контексту, полимери попут природног и бутадиенског каучука, који у својој структури имају велики број алилних група, представљају погодан супстрат за радикалску вулканизацију сумпором. Радикали сумпора лакше апстрахују алилне водонике него друге типове водоника у молекулу, чиме иницирају умрежавање. Стога, брзина и ефикасност вулканизације директно зависе од броја алилних водоника у понављајућој јединици: за NR каучук то је око 7,4, а за BR каучук око 3,3 алилна водоника, што NR чини реактивнијим и подложнијим унакрсном повезивању у поређењу са другим каучуцима.

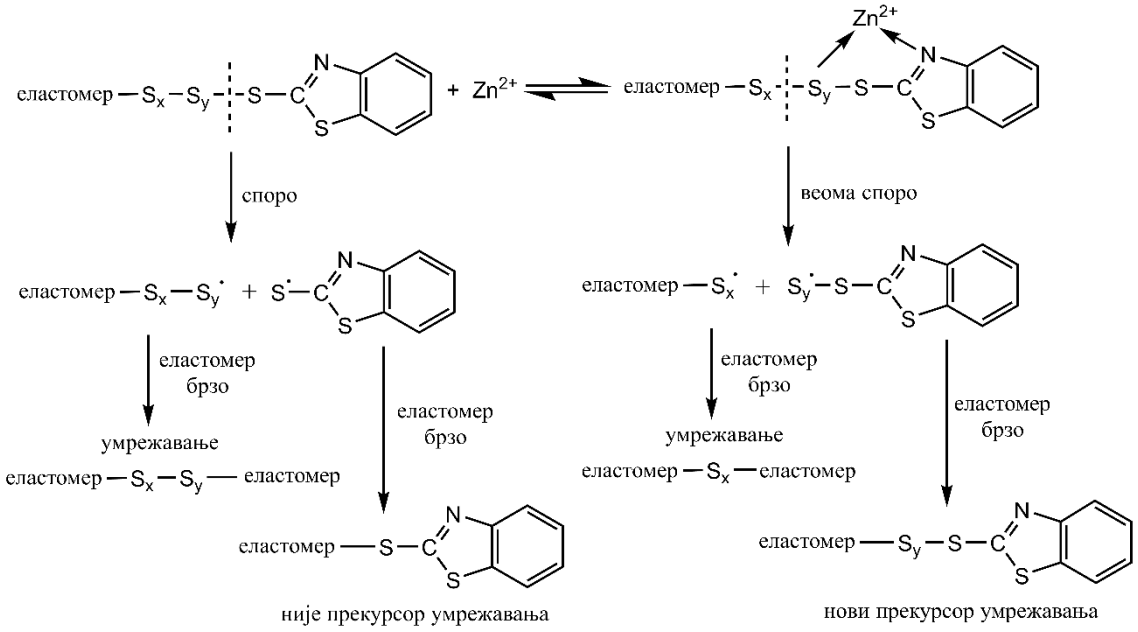
Механизми и реакције вулканизације су илустроване на слици 11, у којој је убрзивач бензотиазолсулфенамид.



Слика 11. Шема реакције за сумпорну вулканизацију у присуству убрзивача бензотиазолсулфенамидом (MBT) [59].

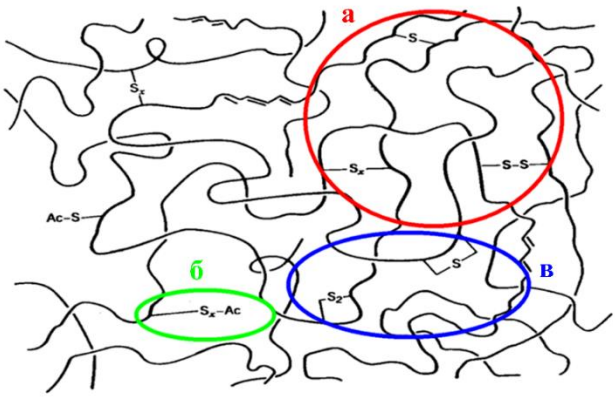
Повећање концентрације стеаринске киселине, праћено растом концентрације расположивог Zn^{2+}, доводи до убрзања иницијалних реакција током индукционог (одложеног) периода вулканизације. У овом стадијуму се формирају прелазни еластомер–S_x–Ac комплекси. Ипак, упркос убрзаној почетној реактивности, брзина формирања попречних веза у каснијим фазама опада, али се укупан степен умрежавања повећава. Хелација Zn^{2+} јона утиче на прерасподелу S-S веза, чиме се мења вероватноћа цепања одређених дисулфидних веза. Како долази до раскида јачих (енергетски стабилнијих) S-S веза, реакција напредује спорије;

међутим, будући да се у свакој новоформираној попречној вези уграђује мање атома сумпора, мрежа постаје гушћа и механички стабилнија [60]. Ово је илустровано на слици 12.



Слика 12. Реакциона шема за утицај јона цинка на брзину и ефикасност формирања попречних веза.

Према Morrison-у и Porter-у [61] сумпор се у мрежи може комбиновати на различите начине, слика 13. Премошћења каучука са сумпором могу бити: моносулфидна, дисулфидна и полисулфидна (слика 13а); затим као невезани сулфиди (слика 13б); као циклични моносулфиди и дисулфиди (слика 13в).

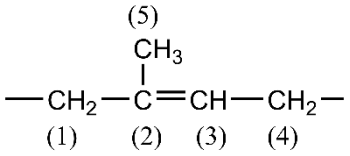


Слика 13. Структурне карактеристике вулканизационих мрежа.

Број атома сумпора може се одредити у сваком премошћењу каучук-сумпор. Вулканизати из каучукових смеша без убрзивача могу имати 40–50 атома сумпора у мрежи, док се конвенционално убрзаном сумпорном вулканизацијом тај број смањује на 10–15. Специјално ефикасни вулканизациони системи могу да смање тај броја на 4–5, па чак и на мање.

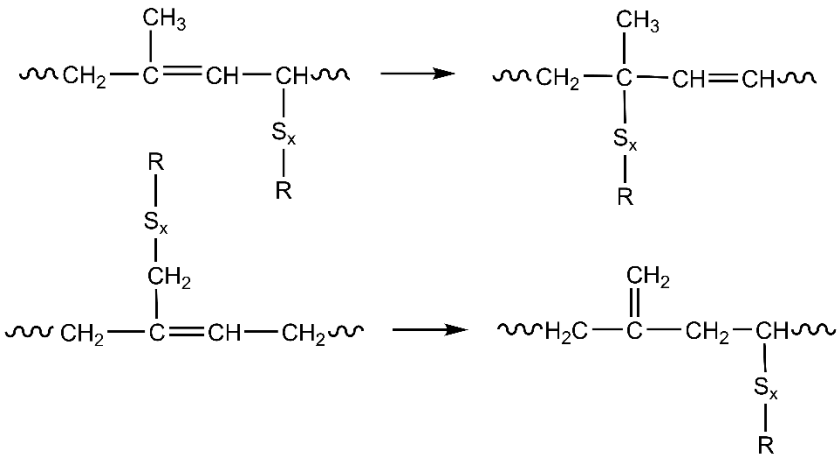
Хемијским пробама могу бити процењене релативне количине моно–, ди– и полисулфидних веза у материјалу. Из тих информација и количине азота и сумпора комбинованих са каучуком при различитим степенима вулканизације, могуће је одредити главни правац реакције вулканизације.

Водоников атом који се уклања обично је везан за мериленску групу у α–положају двоструке везе, па је у природном каучуку (шема 1) водоников атом у положају 4 и 5 најлабилнији у овом типу реакција.



Шема 1. Полиизопренски (природни) каучук.

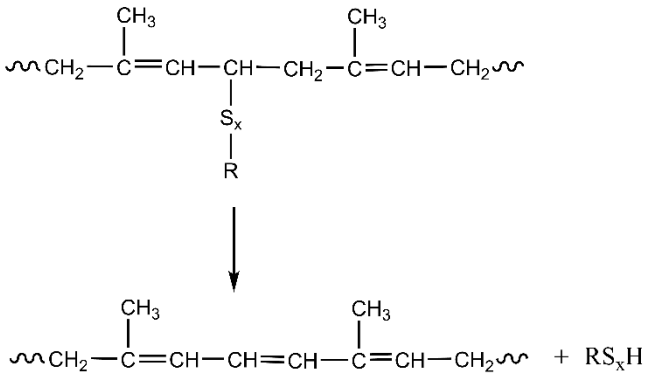
Такође је евидентно премошћење иницирано у положајима 4 и 5 подложно алилном премештању (шема 2), при чему се добија нови конфигурациони распоред:



Шема 2. Алилно премештање током процеса умрежавања.

У исто време могу да настану премошћења дисулфидног и полисулфидног

типа уз формирање коњугованих триена (шема 3):



Шема 3. Формирање коњугованих триена током дисулфидног и полисулфидног типа премошћења.

Уколико се процес десулфуризације одиграва брзо, крајња мрежа буде премошћена углавном моносулфидним везама. Постојаће неколико модификација и цикличних сулфида или коњугованих триена.

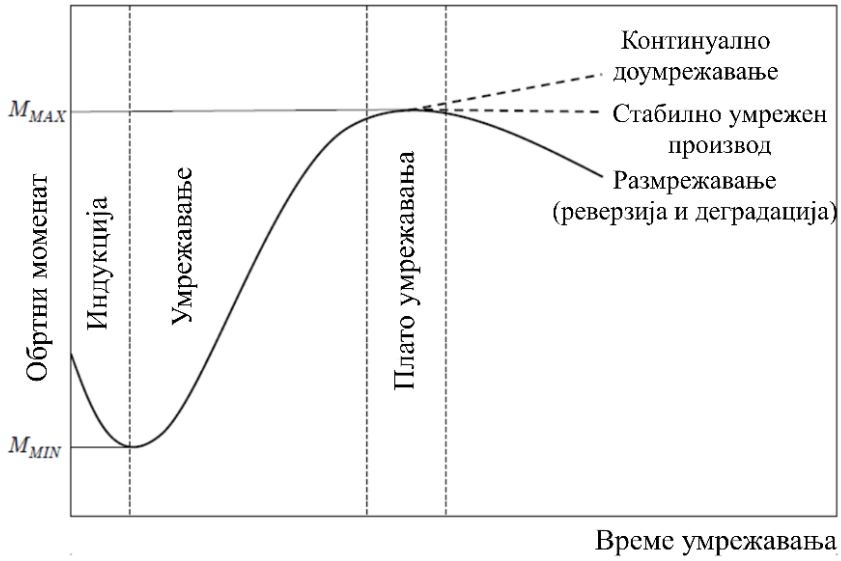
Ако се пак, десулфуризација изводи лагано, мрежа ће садржати ди– или полисулфидна премошћења која су подложна каснијој декомпозицији. Такве мреже нису добро премошћене.

Присуство HAF (енгл. *high abrasion furnace*) чађи у смешама природног каучука повећава укупну брзину реакције каучука и сумпора и потпомаже реакцију десулфуризације. То је разлог повећања ефикасности премошћења.

2.2.3. Реолошко праћење тока умрежавања

Крива која показује зависност мерене карактеристике материјала од времена вулканизације назива се крива умрежавања (вулканизације). Криве вулканизације могу се дати за сваку специфичну карактеристику.

Реакција вулканизације пролази кроз четири фазе (слика 14): индукциони период, умрежавање, плато умрежавања и четврта фаза, код које постоје три различите могућности, накнадно умрежавање, равнотежа и размрежавање, које може бити реверзија и деградација.



Слика 14. Теоријска крива вулканизације са карактеристичним временима [62].

Карактеристичне тачке на кривој вулканизације представљају:

- *Време умрежавања*-време потребно за достизање оптимума вулканизације (M_{MAX}).
- *Време предвулканизације*-временски интервал од почетка загревања до почетка вулканизације (M_{MIN}).
- *Време вулканизације*-време од почетка вулканизације до оптималне вулканизације.
- *Оптимум вулканизације*-време потребно за постизање неке вредности близу максимума својства. (На слици 14 то одговара M_{t90}=90% M_{MAX}).
- *Плато вулканизације*-део криве где прекидна чврстоћа постаје релативно константна током времена.
- *Реверзија.* Код сумпорне вулканизације NR загревањем вулканизата дуже него што је потребно за постизање оптимума вулканизације долази до погоршања својстава.

Накнадно умрежавања може настати након платоа, ако су присутне везе које су способне за одвијање реакције умрежавања, што ће изазвати додатно повећање степена умрежавања. До равнотеже долази уколико температура реакције није

сувише висока, те не долази до знатног размрежавања. Трећа могућност завршетка умрежавања јесте реверзија која представља размрежавање претходно умреженог дела ланаца макромолекулске мреже, а додатно може доћи и до термичке деградације уколико траје загревање производа дуже него што је предвиђено. Наведене карактеристике се мењају у зависности од убрзивача, комбинације убрзивача као и односа убрзивача и каучука.

2.2.4. Веза између својстава и типа система за умрежавање

Својства материјала као што су: прекидна чврстоћа, модули, отпорност на бубрење у течностима, отпорност на замор и одбојна еластичност повећавају се са порастом степена умрежености односно броја премошћења. Од услова умрежења зависи тип премошћења међу полимерним ланцима каучука. Стабилност добијеног материјала прати се на основу промена физичко-механичких својстава након излагања вулканизата убрзаном старењу, тј. утицају високих температура у одређеном времену. Ефекат умрежавајућег система је комплексан: средство за умрежавање као што је тетраметилтиурам дисулфид (TMTD) је давалац сумпора, обезбеђује стабилна премошћења, а формирани нуспроизвод цинк диметилдитиокарбамат (ZDMDC) је ефикасан антиоксиданс. Вулканизати добијени умрежавањем са системима који дају моносулфидна премошћења, као што су TMTD или неки други систем са донором сумпора, имају добру постојаност на старење на повишеним температурама, али лоше карактеристике на замор. Са друге стране, системи са полисулфидним премошћењима, као они добијени са 2-меркаптобензотиазолом (MBT) или N-циклохексил-2-бензотиазол сулфенамидом (CBS) са вишим садржајем сумпора, имају врло добру отпорност на замор. Сходно овоме, полуефикасни системи вулканизације представљају компромис, тј. обезбеђују добра својства и при старењу и при замору.

2.3. Мешљивост полимера

Комбинацијом различитих типова каучука формирају се полимерне бленде које, након процеса умрежавања, прелазе у хетерогене еластомерне материјале са унапређеним и интегрисаним својствима својих полазних компонената. Потреба за развојем нових полимерних система не мора се нужно решавати синтезом нових мономера или полимера, већ се може постићи и кроз рационално комбиновање

постојећих каучука. У индустријској пракси, нарочито је распрострањена употреба умрежених система на бази два типа каучука. Међутим, при формулацији оваквих бленди, кључну улогу има равнотежна мешљивост (компатибилност) појединачних компоненти — с обзиром на то да се значајан број полимера међусобно не меша или показује ограничену термодинамичку компатибилност. Важан фактор при мешању каучука је параметар растворљивости. Велика разлика у параметрима растворљивости различитих каучука даје нехомогену мешавину. NR и SBR имају сличне Hildebrand-ов параметар растворљивости (δ) што омогућава њихову добру компатибилност у блендама ($\delta_{NR} \approx 16.7 - 17.2$ $MPa^{1/2}$, $\delta_{SBR} \approx 17.2 - 17.6$ $MPa^{1/2}$). Према резултатима Woo-а и сарадника [63], замор и пуцање еластомерних материјала на бази NR гуме могу бити побољшани додавањем малих количина SBR каучука. Истраживања су показала да се механичка својства такве смеше може побољшати додавањем одговарајућег компатибилизатора [1]. Мешање SBR са NR може побољшати прекидну чврстоћу [64].

Термодинамички мешљиви полимери, при сталном притиску, мешају се уз смањење слободне енергије ($\Delta G<0$). Промена слободне енергије система дефинише се променом енталпије (ΔH), ентропије (ΔS) и температуре:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

При мешању разнородних молекула, не долази до смањења њихове гибкости, ентропија система се повећава ($\Delta S>0$). Промена енталпије при мешању зависи од карактера узајамног дејства између компонената. Уколико при мешању два полимера долази до издвајања топлоте, што је последица тога да је енергија узајамног дејства разнородних молекула већа од енергије сопственог међумолекулског дејства, такви полимери су потпуно термодинамички мешљиви ($T\Delta S>0$ и $\Delta H<0$, па је $\Delta G<0$). При негативној промени енталпије у процесу мешања издваја се топлота (топлотни ефекат мешања $\Delta Q>0$).

Испитивања су показала да се највећи број полимера меша уз апсорбовање топлоте или има топлотни ефекат близак нули. За достизање термодинамичке мешљивости таквих система ($\Delta H >0$), потребно је да је испуњен услов да је $T\Delta S >\Delta H$.

2.4. Пунила

Пунила су једињења органског или неорганског порекла, чија је улога постизање одређених особина гумене мешавине – активна пунила или појефтињење производа – неактивна пунила. Активна пунила могу да у знатној мери утичу на својства гумене мешавине: прекидну чврстоћу, отпорност на хабање, цепање, засецање итд.

Активна пунила имају изражен афинитет према каучуку, активна места на површини ових пунила имају тенденцију стварања веза како са макромолекулима каучука, тако и са другим честицама пунила. Такође, активна пунила стварају сопствену мрежу. Неактивна пунила немају изражену површинску активност, и најчешће им је основна функција повећање масе (екстендери), односно снижавање цене готових производа.

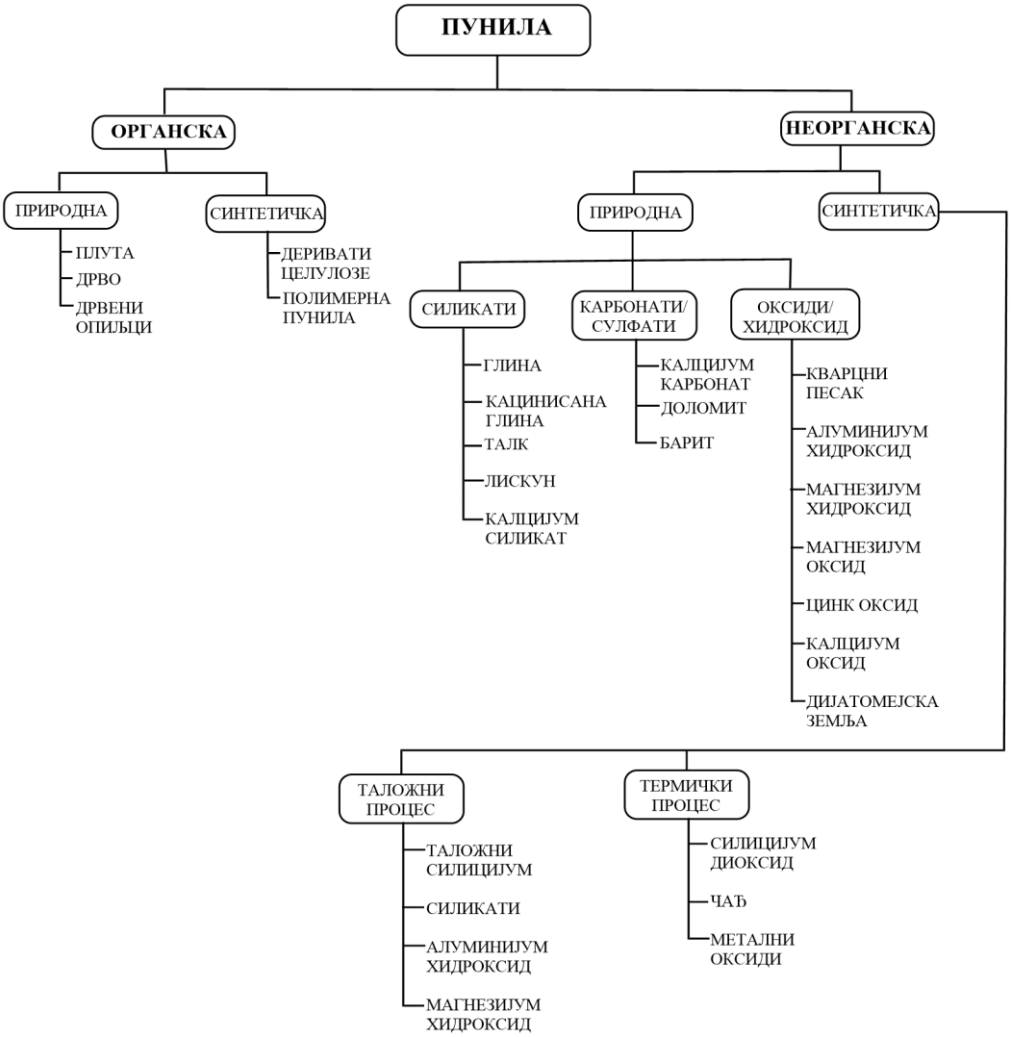
Неке собине пунила директно утичу на својства гуме:

- величина и геометрија честица (што је мања честица то је дејство пунила ефикасније),
- специфична површина пунила,
- агломерација честица.

Неактивна пунила су материје које се додају гуменој мешавини ради појефтињења производа, побољшања прерадљивости, ради утицаја на нека специфична својства нпр. отпорност на горење додатком алумосиликата. Најчешћа неактивна пунила су: креда, талк и каолин.

Подела пунила која се употребљавају у гумарској индустрији може се извршити и према пореклу на органска и неорганска (слика 15).

Пунила која се додају у смешу каучука треба да задовоље одређене захтеве како би њихов ефекат био што потпунији. Према томе пунила треба да имају: приближно исти степен дисперзије у каучуку, минималан садржај влаге и испарљивих материја, да буду што чистији и без механичких нечистоћа, да не садрже слободне минералне киселине и минералне соли растворене у води, да буду што хомогенији по саставу и да буду стабилни у условима чувања и умрежавања.



Слика 15. Приказ класификације пунила према начину настајања.

2.4.1. Чађ

Чађ је најраспрострањеније и најактивније органско активно пунило са широком применом у индустрији. Поред чађи се као активна пунила користе: пунила на бази силицијум диоксида, специјални активни типови каолина, силикати калцијума, цинка, магнезијума, цинк оксид и др.

Нарочито велики значај има у гумама на бази полибутадиенског, бутадиен-стиренског, бутадиен-акрилонитрилног каучука, код којих остварује велики ојачавајући ефекат. У гумарској индустрији потрошња чађи је на другом месту, одмах после каучука, јер значајно побољшава својства каучука. Према свом деловању на каучук, деле се на: активне, полуактивне и неактивне.

Добијају се непотпуним сагоревањем угљоводоника који могу бити у сва три агрегатна стања, па тако постоје: гасне, уљне и ацетиленске чађи. Основне сировине

за добијање чађи су течна органска уља из нафте и каменог угља, као и гасни угљоводоници. Чађ се добија сагоревањем сировина у одсуству ваздуха, уз примену специјалних горионика. Према поступку добијања, чађи се деле на: пећне, термалне и каналне.

Већина чађи које се данас примењују произведене су у пећима. Процес се састоји у непотпуном сагоревању природног гаса или тешких уља из нафте. Одвајање чађи од сагорелих гасова се врши коришћењем циклона и филтер-врећа. Она се, затим, пелетизује сувим или влажним поступком. На крају се меша са водом у специјалним миксерима и суши у хоризонталним ротирајућим бубњевима. Принос у овом процесу износи од 25 до 70%, зависно од величине честица, чији се пречник креће од 20 до 80 nm.

Термални процес се састоји од термичке декомпозиције природног гаса на 1300°C и у одсуству ваздуха. Одвија се у цилиндричним пећима високим 10 m, пречника 4 m, напуњеним силицијум оксидним циглама у шаховском распореду. Природни гас се пушта у пећ где се загрева смешом водоника и ваздуха, при чему се формирају угљеник и водоник. Угљеник се скупља као чађ, а водоник се користи за грејање других пећи. Принос је око 40 до 50%, а добијена чађ има честице од 120 до 500 nm. Термална чађ се, такође, може добити и из уља, које сагорева у струји ваздуха пролазећи кроз пећ, при чему се добија средња термичка чађ и смеша водоника, метана и угљен моноксида. Ацетиленска чађ је термички тип чађи, али се разликује од стандардно произведених типова, пошто је разлагање ацетилена егзотермни процес, тако да се топлота доводи само до отпочињања реакције.

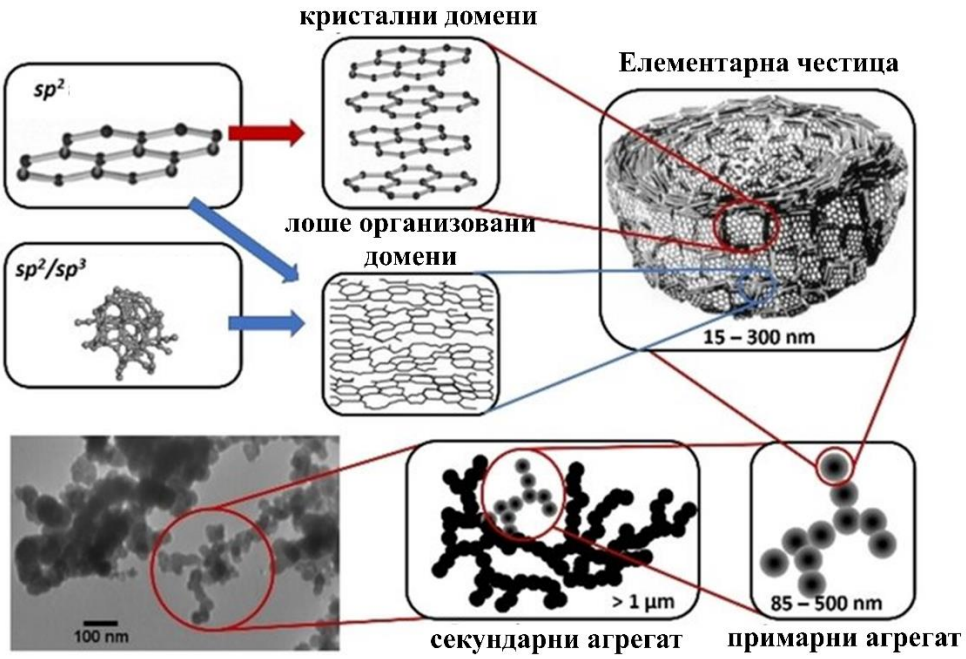
Канални поступак такође користи природни гас или природни гас обогаћен уљима. Гас се води кроз велики број цеви са малим горионицима на крајевима. Створена чађ се задржава на хладним челичним каналима или на зидовима великих ротирајућих бубњева. Одатле се скида стругањем, а затим пречишћава и гранулира. Принос је веома мали, око 5%, али је добијена чађ високог квалитета. Величина честица је од 9 до 30 nm.

Чађ се састоји од угљеника, мале количине кисеоника (0,5 до 4,5 мас%), мале количине водоника (0,5 до 1,5 мас%), извесне количине продуката оксидације азота и органских материја које садрже сумпор.

Главни типови пећних чађи су:

- FEF (енг. *Fast Extrusion Furnace*)-величина честица око 40 nm, специфична површина око 40m^2/g.
- HAF (енг. *High Abrasion Furnace*)-величина честица 32 nm, специфична површина 65-70 m^2/g.
- SAF (енг. *Super Abrasion Furnace*)-величина честица око 20 nm, специфична површина 110-120m^2/g.
- ISAF (енг. *Intermediate Super Abrasion Furnace*)- величина честица 23 nm, специфична површина 100 m^2/g. Ова чађ се најчешће користи за протекторе пнеуматика.

Структура чађи подсећа на структуру графита (слика 16).



Слика 16. Општа структура чађи. Елементарне честице су прво направљене од насумично оријентисаних графитних кристалита (који садрже sp² хибридизовани угљеник) и аморфних домена (који садржи sp² и sp³ хибридизоване угљенике) различитих величина, величине домена, кристалности, густине дефекта, итд. Ковалентно повезане заједно, формирају недељиве примарне агрегате разних величина. van der Vals-ove интеракције између примарних агрегата коначно формирају мање кохезивне секундарне агрегате [65].

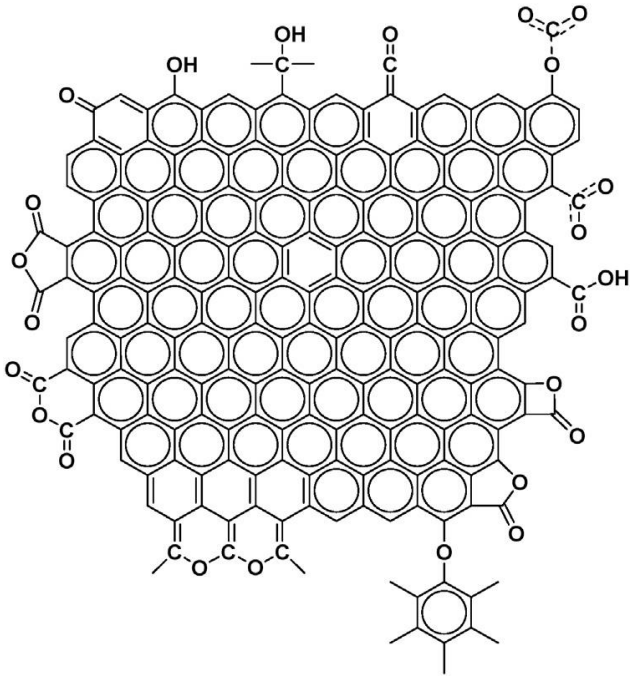
Помоћу електронског микроскопа је утврђено да честице чађи имају сферичан облик или облик близак сферичном, а величина честица је разноврсна, од 9 до 500 nm. Рендгенографским и електрографским испитивањима је утврђено да се честице чађи састоје из великог броја компактно повезаних кристалита. Кристалит, који чини основу унутрашње структуре честице чађи, састоји се од 3 до 7 паралелно постављених плочастих угљеничних решетки. Свака решетка састоји се од атома угљеника правилно распоређених у теменима шестоугаоника. Веза угљеникових атома у самој решетки је јача од везе које остварују угљеникови атоми између решетака. Спољашњи атоми угљеника у свакој решетки кристалита чађи, због непотпуне засићености, могу да везују водоник, а и да међусобно реагују. Међусобном реакцијом кристалити прерастају у тродимензионалне агрегате (слика 16).

У сложеној структури чађи разликују се примарни и секундарни агрегати. Примарни агрегати настају у току добијања чађи, а састоје се од честица чађи повезаних хемијским везама. Одликују се великом чврстоћом. Димензије и облик примарних агрегата различитих чађи су различите. Најкрупније агрегате имају ацетиленске чађи. Будући да су ово агрегати велике чврстоће, они битно утичу на својства каучукове смеше.

Примарни агрегати чађи могу да образују секундарне, крупније агрегате. Везе примарних агрегата у секундарним заснивају се на физичким силама узајамног дејства. Уколико су честице чађи и примарни агрегати мањи, јаче су везе које образују секундарну структуру, што је случај код каналне чађи. Сматра се да на чврстину и развој секундарне структуре утичу функционалне групе (карбоксилна, карбонилна, хидроксилна, лактонска, хинонска и друге), које се стварају на површини честице чађи (слика 17). Узајамно дејство функционалних група може довести до образовања водоничних веза међу честицама чађи. Секундарна структура се при мешању разлаже, али за разлику од примарне, може се поново формирати при „одмарању“ каучукових смеша.

Способност чађи да ствара ланчане агрегате примарне и секундарне структуре назива се *структурирање*. Чађи које имају развијену примарну структуру карактерише мала масена запремина (насипна маса) и знатна адсорпција уља. Овакве чађи дају каучуковим смешама добра применска својства - глатку површину,

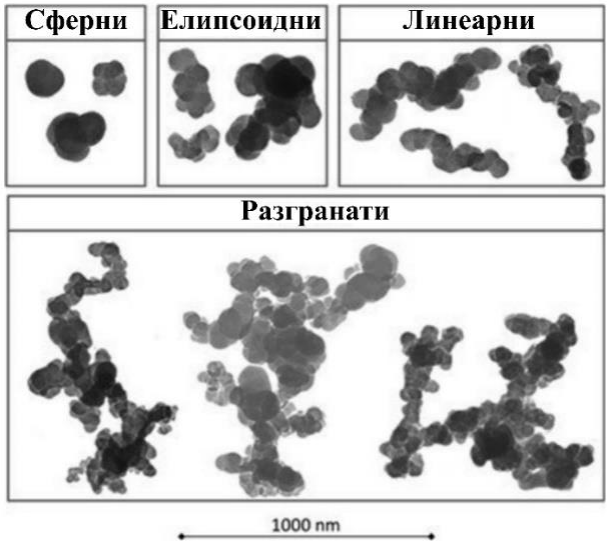
мало скупљање, добро екструдирање и каландрирање.



Слика 17. Могуће функционалне групе на површини чађи [66].

Многобројним испитивањима утврђено је да су основна својства чађи од којих зависи њихово понашање у каучуковим смешама и утицај на физичко-механичка својства умрежавајућих система: *дисперзност, структурирање и површина честица*. Дисперзност овог пунила је непосредно повезана са ојачавајућим дејстом истог. Са повећањем дисперзности расте и активност чађи. Структурирање чађи знатно утиче на њена технолошка својства, на својства каучукових смеша и умрежавајућих система. Природа површине честица чађи одређује степен квашења чађи каучуком и површину додира каучук-чађ. Природа и својства површине чађних честица имају битан утицај на брзину умрежавања и својства умрежавајућег система.

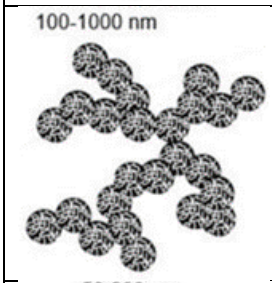
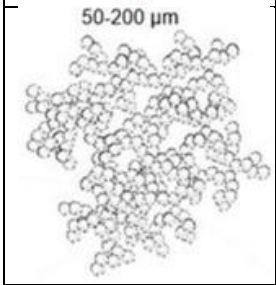
Чађ се у полимерној матрици не може дисперговати на основне честице, већ се најчешће налази у облику агрегата, а веома ретко се формирају агломерати чије димензије достижу вредности и до 100 μm. Из тог разлога неопходно је познавати величину и облик (структура) агрегата (слика 18), величину основне честице, активност површине и порозност чађи, како би се на прави начин разумео и предвидео ефекат чађи на финална својства гумених производа.



Слика 18. Морфолошке категорије агрегата чађи [67].

Табела 5 приказује утицај морфологије пунила на својства пунила.

Табела 5. Морфологија и својства пунила.

	Морфологија	Ефекат пунила	Карактеризација пунила
	Хемија површине (величина nm)	Интеракције пунило-пунило и пунило-полимер	Површинске функционалне групе
	Примарна честица Волумен, облик (величина nm)	Хидродинамичко/ механичко ојачање	Величина, облик Структура Површина
	Разгранати агрегат (величина nm)	Хидродинамичко ојачање Оклудирана гума	Структура, Површина Фрактална димензија Коефицијент гранања
	Агломерати (величина nm–μm)	Мрежа пунила Заробљена гума	Структура Површина Фрактална димензија

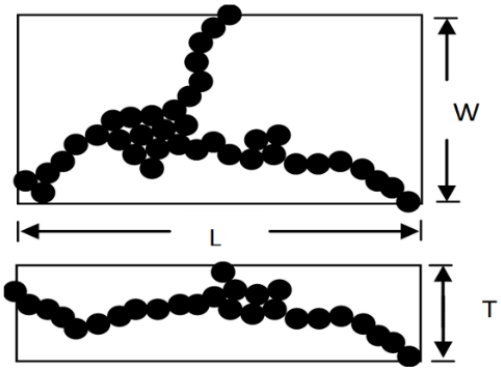
У зависности од облика и степена разгранатости агрегата могу се разликовати одређене специфичне структуре чађи. Финије честице утичу на повећање ојачавајућег дејства, отпорности на абразију, и повећање затезне чврстине. За дефинисање степена дисперзије се користи величина површине честице пунила. Веће вредности површине честице, значе бољи степен дисперзије. Повећањем порозности се умањује вероватноћа настајања агрегата. Додатком чађи се значајно побољшавају: трајност и чврстина материјала.

Агрегати у распону од нано-метарског до микронског опсега величине, могу да ступе у интеракцију са другим агрегатима кроз слабије секундарно везивање формирајући агломерате. Због своје структуре, чађ има већу површину од компактне густе сферне честице што значи да је доступно више пунила за интеракцију са каучуком. Јасно је показано да пунила са различитим површинама међусобно ојачавају различито гуму.

Специфична површина пунила даје значајне информације о својствима ојачања пунила, укупне површине честица и њених пора. Пунила која су веома разграната и која садрже много пора имају тенденцију да имају веће специфичне површине и више локација за интеракцију са гуменом матрицом. Wang [68] у раду о интеракцијама пунило-еластомер примећује да специфична површина чађи директно утиче на динамичка механичка својства. Okel и Wadel [69] су проучавали како специфична површина пунила утиче на својства гуме у којима је чађ коришћена као пунило. Обе ове студије показују да специфична површина пунила утиче на механичка својства и прераду смеше. Када се површина пунила повећава отпорност на затезање и кидање гума се повећава.

Gruber и сарадници [70] су објаснили да због угљеникове разгранате структуре (повећања површине) чађ представља добро пунило за ојачање гуме. Међутим, помиње и да смањењем планарности, површина чађи би се могла повећати и то би могло довести до чак бољих својстава ојачања. Да би се то урадило, прво се мора разумети зашто угљенични агрегати формирају такве 3D структуре, што није наведено. Ова студија показује да морфологија чађи није изотропна. Агрегати чађи су планарни, са равном, анизотропном димензијом у једном правцу, а истовремено су веома разгранати и порозни. Слика 19 је шематски приказ анизотропне структуре полупречника сфере која окружује структуру и чађи. Због

тога, агрегати чађи могу имати пожељну оријентацију у формирању агломерата када се диспергује у гуменој матрици.



Слика 19. Димензије агрегата чађи; W-висина, L- дужина, T-дебљина [71].

2.5. Интеракција пунила и полимерне матрице

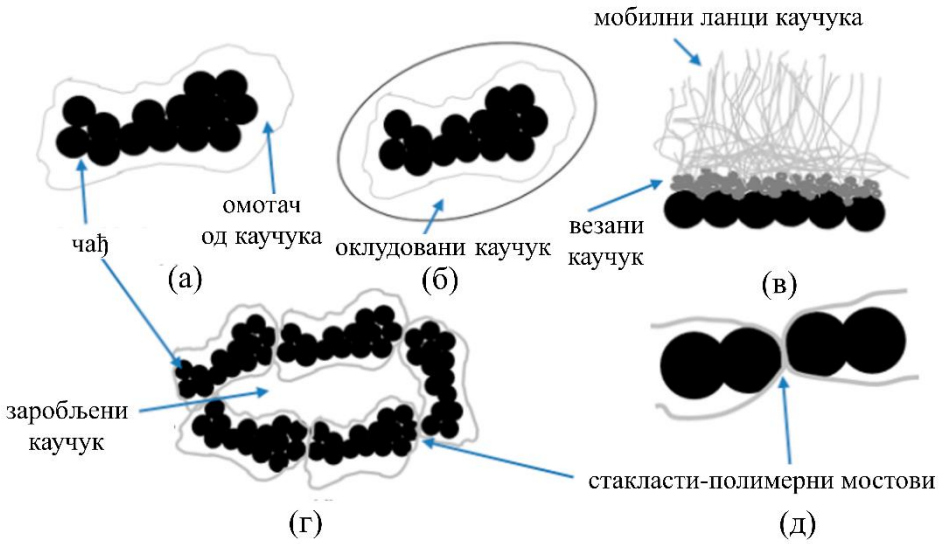
Интеракције између пунила и полимерне матрице имају значајан утицај на својства ојачања пуњене гуме. Хемијска и физичка својства гуме и пунила, као и њихова количина утичу на ове интеракције. Интеракције полимер-полимер се углавном јављају када се користе бленде [72] и сматра се да нису толико значајне као интеракције пунило-полимер и пунило-пунило. Интеракције пунило-полимер су описане компатибилношћу пунила са полимером, док су интеракције пунило-пунило описане међусобним привлачењем пунила и способношћу да формирају мреже. Најважнији ефекат интеракције пунило-еластомер има везе са оклузијом каучука. Такозвани „везани каучук“' је заробљени каучук између или унутар агрегата где више није део еластично-активне гумене матрице. Уместо тога, везани каучук делује као део мреже пунила и повећава „ефективну“ запремину пунила.

Интеракције пунило-пунило су примарни механизам ојачања, посебно при великом уделу пунила. Ове интеракције зависе од хемијских интеракција између површина честица пунила (пунило-пунило, пунило-полимер), физичких интеракција (van der Wals-ове силе, водоничне везе), морфологије мреже пунила и запреминског удела пунила. Површинска енергија пунила утиче на компатибилност са полимером. Силицијум диоксид је, на пример, веома поларан и не интерагује добро са неполарним еластомером као што је стирен-бутадиен (SBR), али има добру интеракцију са поларним еластомерима као што је полидиметил силоксан (PDMS).

Структура пунила такође одређује колико је оно компатибилно са еластомером. Како се површина пунила повећава, има више доступних места за интеракцију са еластомером или другим честицама пунила. Веома разграната структура такође омогућава да се део каучукове матрице механички повеже између агрегата.

Када се невулканизовани еластомер добро помеша са CB-ом током одређеног периода, ланци еластомера се везују за агрегате чађи путем различитих механизама, тј. хемијским/физичким везама, имобилизованим ланцима који стварају стакласте мостове између пунила или механичким преплитањем еластомерних ланаца око/кроз површине пунила. Ово ствара високо имобилизоване и локализоване ланце еластомера који формирају љуску која окружује CB агрегате. Овај високо ограничени каучуков слој више није део еластично активне матрице, већ део мреже пунила и повећава ефективну запремину пунила [73].

Постоји неколико модела који објашњавају различите начине на које се макромолекул каучука искључује из матрице и уграђује у пунило. Слика 20 илуструје ове моделе.



Слика 20. Модели механизама интеракције пунила и каучука и понашања каучука: (а) чврсто везани каучук око чађи; (б) оклудовани каучук око омотача од каучука, љуске; (в) везани каучук близу чађи, прелазног слоја, а затим покретни ланци каучука далеко од површине чађи; (г) агломерат чађи и заробљени каучук између агрегата; (д) агрегати пунила су везани кроз стакласте полимерне мостове [73].

На слици 20, су сумирани одређени модели који објашњавају интеракцију пунила и каучука. Слика 20а приказује јаче везивање каучука око агрегата пунила да би се формирала љуска (омотач) од каучука на површини, такозвани „везани каучук“, са повећањем крутости када је ближе СВ-у и обрнуто. Када постоје неправилне структуре пунила, каучук се затвара између унутрашњих шупљина неправилних контура и формира спољашњи слој назван „оклудовани каучук“, као што је приказано на слици 20б. Он није чврсто везан као гумена љуска, али има смањену покретљивост. Као што је приказано на слици 20в, овај везани каучук је чврсто везан за пунило ближе површини; даље од површине, покретљивост ланаца каучука је повећана. Слика 20г приказује могући начин кластеровања пунила, стварајући агломерате пунила, који заробљавају део каучука, искључујући га из остатка матрице. Ово се назива „заробљени каучук“ која постаје „слободан“ када се агрегатна структура распадне током деформације. Садржај везаног каучука и оклудованог каучука зависи од неколико фактора, тј. садржаја пунила, површине пунила, структуре, температуре и времена задржавања пунила у каучуку пре умрежавања. Модел који објашњава везе пунило-пунило за стварање агломерата пунила илустрован је на слици 20д, где су неки молекули каучука остали између честица пунила, а они се понашају као стакласти полимерни мостови [73].

Фракција везаног каучука неумреженог једињења је количина гуме која се не екстрахује када је изложена добром растварачу. Објављено је неколико радова који показују факторе који утичу на садржај везаног каучука за једињења пуњена чађи. Када се екстракција одвија на вишој температури, количина везаног каучука се смањује што указује да је везани каучук физички, а не хемијски везана за агрегате [74]. Како се повећава количина чађи, повећава се и садржај везане гуме [75]. Такође је показано да се садржај везаног каучука повећава са повећањем површине чађи.

Прерада смеша на бази каучука такође утиче на садржај везаног каучука. Када се време мешања повећа током додавања пунила и када се повећа време складиштења смеше пре умрежавања, повећава се и садржај везаног каучука. Треба напоменути да је модел везаног каучука емпиријски одређен из многих опсервација. Међутим, тачни узроци везаног каучука нису у потпуности схваћени. Односи између структуре пунила и садржаја везаног каучука такође нису познати. Главни разлог проучавања овог феномена су разумевање коначног компромиса главних

међусобно повезаних параметара перформанси пнеуматика. У ствари, значајно побољшање перформанси пнеуматика се може посматрати као истовремено побољшање отпора котрљања, приањања на мокром и зауставног пута када су аутомобили опремљени системом против блокирања точкова (ABS) [76]. Ове побољшане карактеристике чине ојачане мешавине газећег слоја такође најбољим доступним материјалима за зимске услове [77].

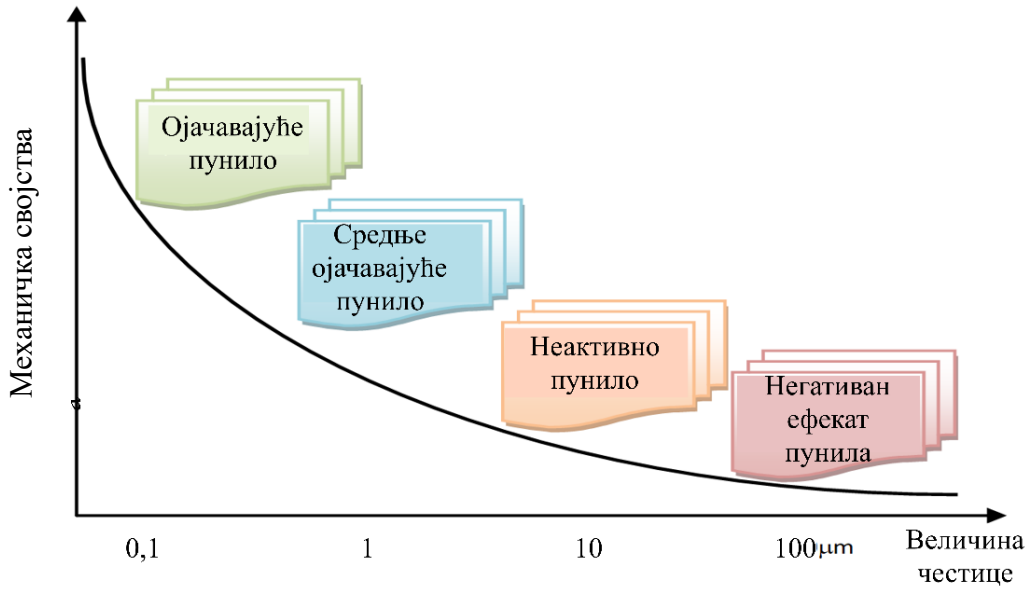
2.5.1. Ојачање еластомера активним пунилима

Ојачавајуће деловање у систему каучук-пунило зависи од: величине честица, специфичне површине, просторне структуре и хемијских својстава површине честица. Под ојачавајућим деловањем у гуми подразумева се побољшање физичко-механичких својстава смесе и вулканизата додавањем пунила. При ојачавајућем деловању у систему каучук-пунило не долази само до механичког везивања између пунила и каучука него и до хемијског и физичко-хемијског деловања. Основне физичко-хемијске карактеристике пунила су: величина честица, облик честица, расподела величине честица, склоност ка агломерацији, активна површина и хемија површине, хемијски састав, присуство нечистоћа.

Сложеност механизма дејства пунила на полимерну матрицу се огледа кроз бројне феномене који се могу уочити. Познато је да еластомери који нису пуњени имају тенденцију раста модула еластичности са температуром као што је предвиђено кинетичком теоријом гумолике еластичности. Чак и врло мала количина пунила значајно мења овакво понашање материјала. У областима малих деформација непуњени еластомери су линеарни вискоеластични материјали. Еластомерима у које су додата ојачавајућа пунила, динамичко-механичка својства постају нелинеарно вискоеластична и ова појава се назива Payne-ов ефекат. Payne-ов ефекат се манифестује тако што модул губитака испољава максимум са порастом амплитуде деформације, а модул акумулације монотоно опада. Испитивања су показала да еластомери у које је додато пунило показују нелинеарно еластично понашање при смицајној деформацији нижој од 0,5%, док непуњени еластомери показују линеарно вискоеластично својство при деформацији смицања већој од 20%. Еластомери који садрже пунила показују промену у вискоеластичним својствима као и изражену температурну зависност својстава у односу на непуњене еластомере.

Да би се објаснио механизам дејства пунила неопходно је размотрити физичка и хемијска својства како пунила тако и полимерне матрице. Ојачавајући ефекат пунила и везе које се успостављају у смеши зависе од запреминског удела пунила, површинског третмана пунила, структурних и тополошких својстава матрице. Кључан утицај на реолошка и механичка својства система има јачина интеракције између еластомера и пунила као и појава агломерације и настајање мреже пунила.

Кључни параметри пунила који одређују на који начин ће пунило утицати на својства еластомерних материјала су: величина и облик честице пунила, величина површине и површинска активност. Пунила са величином честица већом од 10000 nm (10μm) се додају да повећају масу еластомера, али се у пракси слабо користе јер могу да смање перформансе готовог производа. Честице пунила са величинама између 1000 и 10000 nm (1-10 μm) углавном не показују значајан утицај на својства еластомера и користе се као неактивно пунило, да повећају масу и смање цену коштања. Средње ојачавајућа пунила се одликују величином честица између 100 и 1000 nm (0,1-1 μm). Стварно ојачавајуће дејство показују пунила са величином честица од 10-100 nm. Утицај величине честица на механичка својства еластомера приказан је на слици 21.



Слика 21. Утицај величине честица на механичка својства еластомерних материјала.

Највећи ојачавајући ефекат показују пунила чије су честице величине веће од 10 nm. Даље смањење величине честице отежава добијање хомогеног дисперзног система, сачињеног од каучука и пунила, јер се по правилу јавља агломерација. Најбољи модел за испитивање промена особина гуме у зависности од величине честица је чађ, чије се димензије честица налазе у врло великом распону. Ако су честице финије; прекидна чврстоћа, отпорност на цепање, отпорност на хабање и тврдоћа се повећавају, а истезање и одбојна еластичност се смањују. Такође, се пластичност смеше знатно смањује при додавању активних него при додавању неактивних пунила. Негативна појава код примене пунила финијих честица је што оне изазивају веће издвајање топлоте при преради смеша и коришћењу гуме која је изложена деформацији. Мешањем крупнијих честица неактивних пунила са каучуком добиће се гума мање прекидне чврстоће, мање отпорности на цепање и хабање али ће зато оваква гума када је изложена већем броју деформација развијати мању количину топлоте. Величина честице пунила утиче на специфичну површину која представља укупну површину свих честица садржаних у јединици масе пунила. Од специфичне површине пунила зависи површински напон на додирној граници микро-система каучук-пунило.

Ојачавајуће дејство пунила осим што зависи од величине честица зависи и од геометријског облика. Напрезање које се јавља у полимерној матрици, преноси се на пунило и на тај начин се умањује деформација. Ако је величине честице пунила много већа од величине растојања између полимерних ланаца то ће резултирати локализованим напоном у појединим сегментима еластомера. Ово се може манифестовати као смањена отпорност ланаца на истезање или савијање. Различити облици пунила показују различиту могућност апсорбовања напона који је примењен на еластомер. Облик честица пунила може на разне начине допринети дејству пунила на ојачање еластомера. На пример штапићаста пунила се у току прераде оријентишу у правцу дејства напона и тиме побољшавају механичка својства.

2.5.2. Теорије ојачања гуме пунилима

Побољшање својстава чврстоће финим честицама пунила даје занимљив парадокс. Добро је познато да ће присуство малих количина нечистоћа у гуми, на пример, песка и шљунка, смањити чврстоћу вулканизоване гуме јер такве нечистоће

делују као локалне концентрације напрезања и на тај начин иницирају дефект. Стога је на први поглед тешко замислити како увођење ових крутих честица може довести до побољшања својстава чврстоће. Ојачање еластомера колоидним пунилима, попут чађе или силицијум диоксида, игра важну улогу у побољшању механичких својстава гумених материјала високих перформанси. Потенцијал за ојачање се углавном приписује следећим ефектима: а) формирању физички везане флексибилне мреже пунила и б) јаким везама полимер-пунило. Ови ефекти настају због високе површинске активности и специфичне површине честица пунила. Главни фактори који одређују способност ојачања су [78]:

1. van der Waals-ове силе између честица чађи и еластомера;
2. Хемијско умрежавање или хемисорпција ланаца еластомера на површини пунила услед реакције слободних радикала између атома угљеника у пунилу и еластомера и
3. Механичко спајање ланаца еластомера на површину пунила.

Постоји више теорија (модела) којима је покушано да се објасни феномен ојачања гуме пунилима. Међу њима се издвајају Blanchard и Parkinson-ов модел, модел Buecheu-а и Dannenberg-ов модел,

Blanchard и Parkinson су предложили модел где су, у вулканизованој гуми, честице пунила повезане са ланцима гуме комбинацијом јаких и слабих веза. Када је гума напрегнута, слабе везе се раскидају пре јаких веза и управо је то објашњење за омекшавање гуме услед цикличног напрезања или Mullins-овог ефекта. При цикличном оптерећењу, омекшавање зависи од максималног примењеног напрезања. Blanchard и Parkinson су сугерисали да различита оптерећења изазивају раскидање различититих слабих веза које доприносе омекшавању. Модел Blanchard-а и Parkinson-а је такође био применљив за објашњење модула и прекидне чврстоће ојачане вулканизоване гуме. Повећање модула са садржајем пунила се приписује повећању веза пунила са гуменим ланцима. У случају прекидне чврстоће, када је гума напрегнута, кратке везе се затегну и полимерни ланци се поравнају дуж правца примењеног напрезања при чему молекуларни ланци могу да клизе око пунила. Ови фактори би повећали прекидну чврстоћу ојачане гуме јер би клизање молекуларних ланаца дистрибуирало стрес.

Према Bueche-овом моделу за расподелу оптерећења, пунила су повезана са

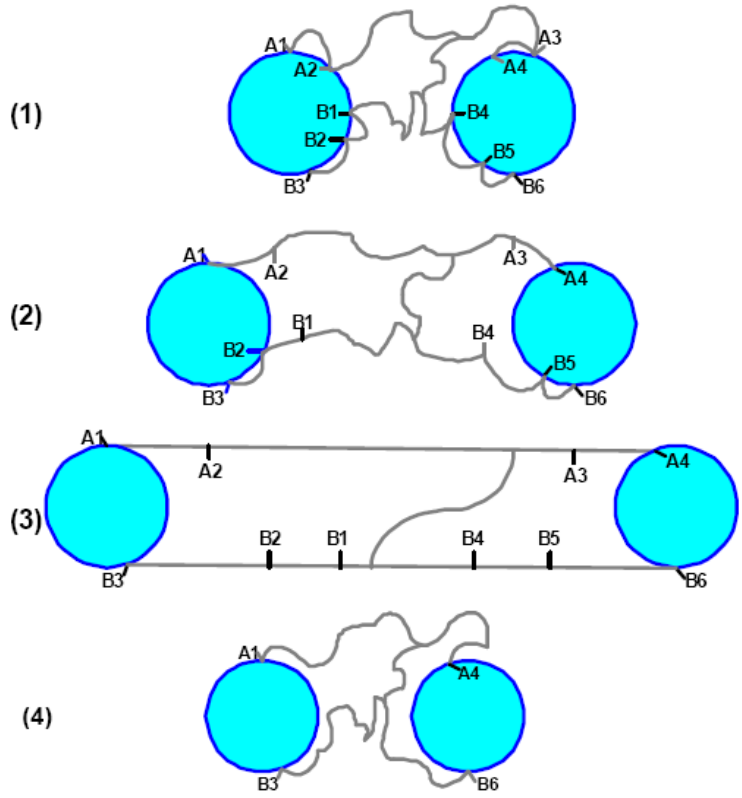
молекуларним ланцима мреже. Ојачање је последица ефекта расподеле оптерећења који произлази из придруживања неколико молекула једној честици пунила. Када се високо напрегнути молекуларни ланац прекине, верује се да се напетост коју носи расподељује на велики број других ланаца путем честице пунила, уместо да се намеће непосредним суседима. Повећање прекидне чврстоће се приписује пунилима која ефикасно делују као средство за равномернију расподелу оптерећења. Оптерећење се расподељује на много већи број ланаца припојених за честице пунила. Осим нагласка на прекиду ланаца и изостављања поравнања ланаца, Bueche-ов процес ојачања је сличан моделу молекуларног проклизавања како га је описао Dannenberg.

Dannenberg је предложио да матрица гуме може да клизи преко површине пунила. Мало клизање молекулских ланаца се дешава преко површине честица пунила, омогућавајући тако високо напрегнутим ланцима да ослободе своју напетост. Молекулски ланци под примењеним напоном би расподелили стрес клизањем, чиме би се избегло пуцање ланаца. Ово би резултирало дисипацијом енергије и повећањем чврстоће еластомера са пунилом. Овај модел је Dannenberg користио да објасни хистерезис и циклично омекшавање стреса примећено у вулканизованој гуми са пунилом. Модел сугерише да се хистерезис може приписати губитку енергије деформације као трењем топлотом која се јавља током релативног кретања између молекулских ланаца и пунила. Dannenberg-ов модел показује сличности са Bueche-овим моделом.

2.5.2.1. Механизам ојачавања еластомера активним пунилима

Када се систем подвргне условима умрежавања доћи ће до повезивања макромолекула у тродимензионалну мрежу, а у исто време ће се у зависности од површинске активности пунила одиграти реакција макромолекула са активним местима на површини пунила (слика 22).

Пунила са малом површинском активношћу ће показати повећану отпорност еластомера на истезање што се може објаснити појавом трења између површине пунила и полимерне мреже. Пунила са великом површинском активношћу показаће још израженију отпорност на истезање због јаких хемијских веза успостављених између ланаца и пунила.



Слика 22. Модел молекуларног клизања механизма за ојачање: (1) првобитни облик; (2) почетак истезања; (3) достизање максималног истезања; (4) еластичан опоравак услед престанка деловања силе истезања [79].

Пре истезања (слика 22-1) ланци заузимају насумичну конфигурацију око пунила. Ланци А и Б су на неколико активних места везани за пунило и при истезању отпорност се огледа у енергији која је потребна да се сегменти ланаца откину са активних места као што је приказано у корацима (2) и (3), слика 22.

Количина енергије потребна да се достигне максимум истезања при ком долази до кидања ланаца или везе између ланца и пунила се дефинише величином затезне чврстоће. Након уклањања силе ланци еластомера се враћају у насумични положај (4) али сада имају минимум веза са активним местима на површини пунила. Када би се материјал поново изложио истезању, мања сила би била потребна за достизање максималне величине истезања, јер су уклоњене неке додирне тачке између макромолекулских ланаца и честица пунила. Ово разматрање указује да није могуће добити идеално еластичан производ него еластомерни материјали показују одређено хистерезисно понашање.

2.6. Добијање гумених производа

2.6.1. Припрема каучукових смеша

У смеши каучука се поред каучука додају различите неорганске и органске материје које побољшавају особине каучука. У зависности од намене оне се деле на:

- омекшиваче,
- антиоксидансе,
- активаторе,
- средства за вулканизацију и
- пунила.

Омекшивачи су једињења које се додају гуменим мешавинама да би се смањила температура умешавања, олакшао процес умешавања и побољшала дисперзија тј. расподела прашкастих састојака у каучуку. Ако се употребе у већој количини утичу на физичке особине вулканизата, те се због тога врста и оптимални садржај одређује за сваку мешавину посебно. Могу бити прави (растварају или бубре каучук) и псеудо (смањују трење при мешању). Прави омекшивачи пластифицирају гумене мешавине током прераде и утичу на мекоћу вулканизата. Овде спадају парафин, стеарин, битумен итд. Псеудо-омекшивачи смањују тврдоћу гумене мешавине и вулканизата; још се називају и подмазивачи. Овде спадају парафинска, нафтенска, ароматска уља и друго. Дозирање омекшивача је различито за различите гумене мешавине, па тако се у смешу на бази природног каучука додаје 5-10% омекшивача. У смешу на бази синтетичког каучука који има већу жилавост у односу на природни, недовољно је лепљив и теже се меша додаје се више омекшивача.

Антиоксиданси се додају гуменој мешавини како би се успорио процес старења вулканизата. Под старењем се подразумева промена физичких, хемијских и механичких својстава каучука или гумених мешавина током времена (дугог складиштења или експлоатације), и под утицајем спољашњих услова (ваздух, сунчева светлост, итд.)

Активатори су реактивна једињења која, дозирана у малим количинама, знатно побољшавају делотворност убрзивача. Најпознатији активатори су цинк оксид и стеаринска киселина. Избор активатора вулканизације се изводи у

зависности од врсте каучука, убрзивача вулканизације и пунила. Активатор који има највећу примену за активирање убрзивача је цинк оксид са уделима до 5 phr у комбинацији са стеаринском киселином при уделима до 2 phr [21]. Од масних киселина највећу примену има стеаринска киселина, која се често назива ко-активатор.

Средства за умрежавање (вулканизацију) су једињења којима се каучук преводи из пластичног у еластично стање уз промену низа својстава (механичка чврстоћа, отпорност, итд.). Процес вулканизације је најефикаснији на температури од 130°C. Као средства за вулканизацију гумених мешавина на бази природног и синтетичког каучука најчешће се користи сумпор и тиурами који функционишу као убрзивачи, са изузетком полихлоропренског и силиконског каучука, где полихлоропренски каучук вулканизује у присуству Zno, MgO и PbO, а силиконски каучук вулканизује у присуству органских пероксида. У данашње време се због штетности сумпора и његових једињења траже алтернативе за вулканизацију каучука у виду пероксида и различитих температурних режима вулканизације. Како би се контролисала брзина умрежавања у мешавину се додају тзв. убрзивачи или успоривачи вулканизације.

Успоривачи умрежавања се додају у каучукову смешу ради избегавања превременог умрежавања током обраде, нарочито при високим температурама вулканизације те се повећава време индукције умрежавања, при чему успоривачи реагују са активним делом убрзивача и полако их ослобађају. Најчешће се као успоривачи користе тешко испарљиве органске киселине, анхидрид фталне киселине и нитрозо једињења.

2.7. Кинетика процеса умрежавања и размрежавања за системе на бази смеша каучука

Привидна енергија активације умрежавања (E_a) и енергија активације реверзије-размрежавања (E_{ar}) се рачуна из реометарских кривих које су снимљене помоћу реометра са осцилирајућим диском (Monsanto Reometa, модел 100S) на две температуре (180 и 190°C). Обртни момент који бележи реометар је директно повезан са густином умрежавања. Ако је процес умрежавања реакција првог реда, кинетички израз за реакција се може приказати у релацији са обртним моментом. Eckelmann је са сарадницима [80] показао да се добијени момент отпора, M,

измерен током умрежавања може написати у облику једначине (2):

$$(M - M_a) = k_1(M_\infty - M_a)/(k_2 - k_1)\left[e^{(k_1 t)} - e^{(k_2 t)}\right] \quad (2)$$

где је M_a је обртни момент у датом тренутку t, који претходи почетку вулканизације, M_∞ је највећа вредност обртног момента уколико тече само реакција умрежавања, k_1 и k_2 су константе брзине за умрежавање и реверзију, респективно, а t је време.

Максимум обртног момента, M_{max}, је нижи од M_∞ и зависи од температуре. Једначину 2 је једноставно решити ако се уведе да је $\omega = k_2/k_1$, и тако се добија време неопходно да се постигне M_{max}:

$$k_1 t_{max} = ln\omega/(\omega - 1) \quad (3)$$

$$(M_{max} - M_a)/(M_\infty - M_a) = \omega^{\omega(1-\omega)} \quad (4)$$

Вредност M_∞ се очитава са реометарске криве где реверзија није приметна, а вредности M_{max}, M_a и t_{max} се очитавају из кривих које су снимљене на температурама од 180 и 190°C. Енергија активације се израчунава користећи Arrhenius-ову једначину као:

$$\mathrm{E_a} = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} ln\frac{k_2}{k_1} \quad (5)$$

где је R универзална гасна константа и износи 8,31 $JK^{-1}mol^{-1}$.

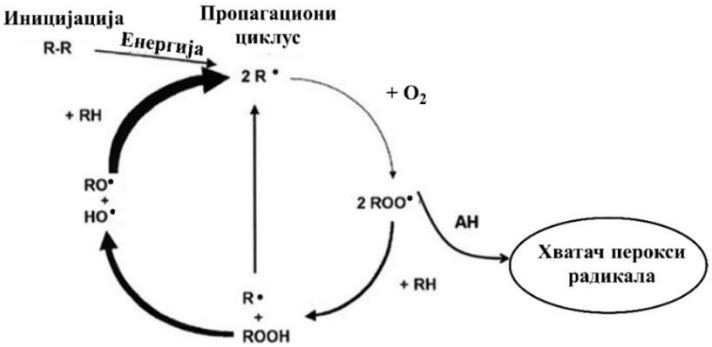
2.8. Старење еластомерних материјала

2.8.1. Термо-оксидативно старење

Током дугог периода коришћења, већина полимера и њихових производа постепено губе корисна својства као резултат деградације полимерног ланца. То је због деловања агенаса за разградњу као што су кисеоник, топлота и високоенергетско зрачење. Ефекти ових средстава за разградњу зависе углавном од хемијске структуре полимерног ланца. Термо-оксидативном деградацијом гуме су се бавили Марковић и сарадници у литератури [81]. Механичка својства полимера се значајно мењају високоенергетским зрачењем. Ово може бити резултат или умрежавања или деградације полимерног ланца. Особине као што су прекидна

чврстоћа, тврдоћа, модул и прекидно издужење се смањују као резултат цепања ланца, док умрежавање има супротан ефекат на ова својства. Марковић и др. [81] су проучавали ефекат γ–зрачења на деградацију мешавине природног каучука и хлоросулфоноване полиетиленске гуме. Старење и отпорност гуме на старење, која ће довести до погоршања својстава укључујући тврдоћу, затезна својства и својства динамичког замора материјала током процеса експлоатације, готово увек су најфасцинантније поље проучавања [82]. Незасићене диенске гуме лако старе под условима топлоте, светлости, кисеоника, γ–зрачења и других услова околине због двоструких веза и алилних водоника у полимерном ланцу. Конкретно, термо-оксидативно старење, једно од најчешћих старења, може погоршати физичка својства, значајно оштетити молекуларне и умрежене структуре гумених материјала и довести до неповратног губитка жељених особина финалних производа. Због тога је побољшање термо-оксидативних својстава гуме постало неопходно за продужење њиховог радног века.

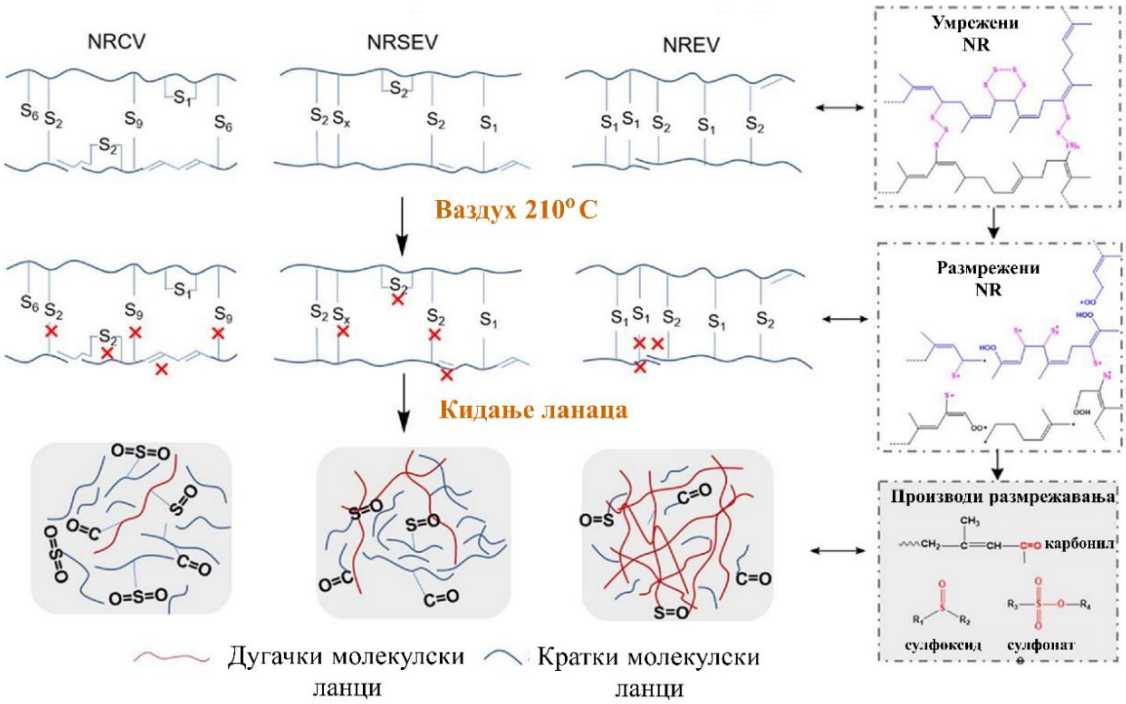
Термо-оксидативно старење диенске гуме има компликовану реакцију и механизам због два компетитивна процеса: цепања ланца и умрежавања [83]. Током процеса старења, NR је подложан оксидационим и декомпозиционим реакцијама разлагања након контакта са кисеоником, а затим се молекулски ланци и умрежене везе цепају и стварају сложене олигомере. С друге стране, BR се током старења умрежава [83-86]. Glanville је известио да је деградација NR смањена у мешавинама са BR [87]. Термо-оксидативни процес старења има два корака: први корак је кисеоник који улази у гумену мрежу, а други корак је реакција кисеоника са гумом, слика 23 [85, 88].



Слика 23. Термо-оксидативна реакција старења гуме (RH) у присуству антиоксиданса (AH) [89].

Стога је веома важно смањити продирање кисеоника у полимерну мрежу или инхибирати реакцију кисеоника са полимером током процеса старења. Уложено је много напора да се овај проблем реши. Да би се то спречило додају се антиоксиданси. Као што је приказано на слици 23, везе макромолекула каучука се лако раскидају због великог броја изолованих двоструких веза, што доводи до апстракције активног α-водоника у условима термичке оксидације чиме се производе алкил радикали $R^{\cdot}$, пероксидни радикали $ROO^{\cdot}$ и други слободни радикали. Антиоксиданси (AH) могу да заробе слободне радикале, а затим инхибирају реакцију оксидације и одлажу термо-оксидативно старење. Стога, дисоцијација активног водоника у антиоксидансима игра изузетно важну улогу у хемијској заштити од старења.

Каква ће структура мреже гуме бити након умрежавања зависи од типа и густине умрежавања, који се могу унапред дизајнирати различитим системима умрежавања: конвенционалним, ефикасним или полуефикасним, слика 24.



Слика 24. Термо-оксидативно размрежавање NR каучука умреженог са различита три умрежавајућа система (CV- конвенционални, SEV- полуефикасни и EV-ефикасни) [83].

Главна разлика између ова три система умрежавања је у тежинском односу сумпор/убрзивач, што доводи до стварања различитих типова сумпорних веза у гуми. На пример, гума са конвенционалном системом за умрежавање може да садржи преко 70% полисулфидних веза, гума са ефикасним системом за умрежавање има више моносулфидних и дисулфидних веза, док гума са полуефикасним системом за умрежавање садржи и дисулфидне и полисулфидне везе. Поред тога, енергија дисоцијације полисулфидних веза ($E_{-S_x-} = 256\ kJ/mol$) је нижа од оне код моносулфидних веза ($E_{C\text{-}S\text{-}C}$ = 302 kJ/mol) и дисулфидних веза ($E_{-S_2-} = 273\ kJ/mol$), што доводи до ниже отпорности гуме на термо-оксидативно старење са конвенционалним типом вулканизације од друге две врсте гуме. Стога, на ефикасност термо-оксидативне деградације гуме на повишеним температурама могу утицати њени типови система за умрежавање (слика 24).

Сумпорне везе, двоструке везе угљеник-угљеник и алилни водоници полимерних ланаца су подложни термичкој оксидацији, која се може користити за разградњу гумених мрежа и названа је термо-оксидативна метода разградње [90, 91].

2.8.2. Старење изазвано γ–зрачењем

Излагање полимера γ–зрачењу је постало уобичајена техника за структурну модификацију, полимеризацију, калемљење, стерилизацију и умрежавање различитих термопласта и еластомера [92, 93]. Нови производи настали γ–зрачењем су вредни и конкурентни материјали за апликације високих перформанси [94]. Истраживање и испитивање технологије зрачења полимера отворило је врата за апликацију материјала високих перформанси са великим комерцијалним и економским значајем у сектору амбалаже, аутомобилској индустрији и електронском сектору [95].

Умрежавање γ–зрачењем и модификација површине полимера побољшавају њихову механичку, термичку, хемијску, електричну изолацију и својства животне средине, што их чини погодним за примене високих перформанси, на пример, у свемиру, аутомобилима, конструкцијама, нуклеарним и одбрамбеним апликацијама. Доза зрачења представља меру количине енергије коју јонизујуће зрачење преноси на материју. Апсорбована доза је количина енергије коју зрачење депонује у јединици масе материјала. Изражава се у грејима (Gy), где је 1 Gy = 1

Jkg^{-1}. Радијациона отпорност је способност материјала да упркос озрачивању задржи почетна хемијска и физичка својства, макроструктуру и микроструктуру, тј. да не дође до умрежавања и/или деградације. Обично полимери који поседују круте и ароматичне структуре показују отпорност на високо енергетско зрачење и температуру. Одређени еластомери, иако не поседују ароматичне структуре, показују добру отпорност на јонизујуће зрачење захваљујући својој аморфној и намотаној морфологији. Насупрот томе, неки полимери и њихове мешавине подлежу деградацији већ при излагању умереним дозама. Уобичајени распон апсорбованих доза који се примењује при модификацији полимера креће се од 15 до 200 kGy. У тај опсег спадају полимери као што су полипропилен (PP), поливинил хлорид (PVC), бутил гума и целулоза, при чему жељени ефекат (умрежавање, стерилизација или модификација својстава) зависи од дозе и природе полимера [96].

Излагањем полимера високоенергетском зрачењу долази до хемијске деградације материјала, што може довести до значајног губитка механичких и физичко-хемијских својстава.. Ово је последица насумичне апсорпције енергије од стране атома у полимеру, при чему долази до кидања хемијских веза и стварања реактивних радикала. У зависности од молекуларне покретљивости и хемијске структуре, ове термодинамички нестабилне врсте дегенеришу се мање или више брзо кроз различите хемијске реакције које укључују сам полимер, кисеоник или друге радикале.

Генерално, хемијски процеси могу истовремено да доведу до цепања ланца, реакције умрежавања и различитих оксидационих стања. Степен умрежавања зависи од структуре полимера, морфологије фазе, зрачења гама зрачењем са контролисаном дозом и трајањем, и природе извора гама зрачења. Цепање ланаца које узрокује смањење молекулске масе најчешће се јавља код еластомера који у себи садрже кватернерне угљеникове атоме, хетероатоме у главном ланцу као и код природних полимера. С друге стране, реакција умрежавања је вероватнија код еластомера који садржи незасићене C-C везе.

Уопштено, процес деградације изазван зрачењем се одвија у две фазе. Прва фаза укључује раскидање ковалентних веза и формирање слободних радикала. Генерисани радикали затим изазивају хемијске интеракције између молекула у

различитим концентрацијама у другој фази [96]. Хемијске реакције изазване зрачењем и термичком оксидацијом могу да мењају или деградирају многа својства укључујући структуру мреже и Young-ов модул [97]. Разумевање ових различитих механизама деградације и кинетичких реакција је суштински корак у предвиђању животног века једињења у употреби и истовременом избору исправне формулације полимера за будуће материјале [98].

2.9. Рециклирање еластомерних материја (гуме)

Са развојем модерног начина живота, задатак конструктора гумених материјала постаје све одговорнији, јер осим све строжијих техничких захтева морају бити испуњени и економски (тржишни), естетски, друштвени у које између осталих спадају и еколошки аспекти. Често су захтеви за рециклажом и поновним коришћењем еластомерних материјала у супротности са економичношћу и конкурентношћу производа на тржишту, али је укупна друштвена корист од рециклираних производа све већа. Савремени концепт пројектовања „зелених“ пнеуматика све више се ослања на интегралне стратегије које обухватају:

- минимизацију потрошње енергије током целокупног животног циклуса производа,
- употребу рециклиране гуме где је могуће,
- примену технологија са ниским степеном емисије отпадних материја и гасова,
- избор прекурсора погодних за рециклажу, као и
- креативно укључивање отпадних сировина у процесу производње [99].

Рециклирање је процес издвајања употребљивих материјала из отпадних токова и њихова обрада ради поновне употребе у производњи, с циљем смањења потрошње природних ресурса и смањења количине отпада. Обухвата фазе сакупљања, издвајања, прераду и израду нових производа од искоришћених материјала. Утицај материјала на околину огледа се у пет фаза његовог "живота": **приликом производње материјала** - кроз степен емисије штетних материја (чврстих и течних) и гасова, кроз одбацивање неискориштеног отпадног материјала у околину, кроз утрошак енергије за прераду сировина, кроз количину неискоришћене топлоте. **У фази израде производа** - слични утицаји као и при производњи материјала. **У фази коришћења** производа - кроз степен механичког

оштећења (најчешће за опасне или отровне материјале у додиру са храном, ваздухом и сл.), кроз већу или мању могућност одржавања и обнављања производа, кроз већу или мању могућност рециклирања материјала **након употребе производа** - кроз већу или мању могућност рециклирања и **при рециклирању** - кроз степен емисије штетних материја (чврстих и течних) и гасова, кроз утрошак енергије за рециклирање, кроз количину произведене неискоришћене топлоте. Неки искоришћени полимерни материјали се могу поново користити у виду пунила за нове производе. Предности употребе рециклираног материјала су: цена рециклираног материјала је за око половину нижа од цене основног материјала, за неке примене рециклат има боље карактеристике него основни материјал, при производњи рециклата се употребљава мање енергије него за производњу основног, рециклажа отвара нове делатности и радна места, поред одстрањивања отпада из животне средине, омогућава и остварење профита, рециклирањем смањујемо потребну површину за одлагање отпада.

Термо-умрежавајући полимери (међу њима и гума) се не могу поновним загревањем преобликовати због умрежености, и на тај начин рециклирати. Под рециклажом се код њих подразумева разарање тродимензионалне мреже, цепање умрежених делова и кидање C-C веза главног ланца. Зато је њихова рециклажа тежа и компликованија од рециклаже термопласта. Процес рециклаже отпадних пнеуматика који је безбедан за животну средину, а у коме се добијају вредна горива, заснива се на оксидацији, без издвајања штетних фракција, у коме долази до разградње умреженог полимерног материјала, раскидања C-C, C-S, S-S веза са водом као растварачем. Према Директиви EU 199/31/EC одлагање целих аутомобилских гума у околину од 2003. године више није дозвољено, а од 2006. године није допуштено нити одлагање изрезаних ауто гума. Тако је 1992. године у 12 држава ЕУ 65% отпадних гума одлагано на депоније, а само 35% збрињавало се на други начин, табела 6. Десет година касније, у 2002. години ситуација се потпуно изменила. У тадашњих 15 држава ЕУ 65% отпадних гума се рециклирало, извозом за поновну употребу или употребом за енергетске сврхе, а мање од 35% је завршавало на депонијима.

Табела 6. Рециклажа и збрињавање одбачене гуме у неким земљама и областима.

Земља	Година	Количина (10^4 тона)	Сагоревање (10^4 тона)	Израда праха (10^4 тона)	Рециклирана гума (10^4 тона)	Поновно коришћење (10^4 тона)	Извоз (10^4 тона)	Отпад (10^4 тона)
УСА	1992	280	23	6	4	-	3	63
Јапан	1992	84	43	-	2	9	25	8
Немачка	1993	55	38	14	1	18	18	2
Британија	1992	45	9	6	-	18	-	67
ЕУ	1990	197.5	30	-	20	-	-	-

Забележен је драматичан раст броја половних гума широм света због све већег броја возила на путу. Према van Beukering-у и Janssen-у [100], око 800 милиона гума годишње се одбаци широм света. Процењује се да ће се ова цифра повећавати за 2% сваке године. Слично, Sienkievicz и сарадници [101] проучавали су годишњу глобалну производњу гуме, која износи око 1,4 милијарде јединица, што одговара процењеним 17 милиона тона половних гума сваке године. Депонија је један од најнепожељнијих метода одлагања истрошених гума јер изазива озбиљне еколошке проблеме и нема обећавајућу будућност. Када се старе гуме правилно одлажу, оне не загађују земљиште, воду нити ваздух. Међутим, уколико се неправилно третирају, могу нанети штету животној средини, нарочито због тога што су лако запаљиве и могу изазвати пожаре на депонијама. Ако се гуме непрофесионално пале, ослобађа се дим пун штетних супстанци, укључујући и опасне гасове попут диоксина и фурана, који могу угрозити здравље људи и имати канцерогено дејство. Поред тога, при топљењу, гуме отпуштају течне загађиваче који могу продрети у земљу и угрозити како површинске, тако и подземне воде. Облик и непропусност одбачених гума омогућавају јој да задржи воду током дужег временског периода, обезбеђујући места за размножавање ларви комараца које су вектори смртоносних болести као што су денга грозница и маларија. Одбачене гуме такође могу представљати тло за размножавање других животиња као што су глодари и змије.

Под регенерацијом производа на бази гуме подразумева се конверзија тродимензионалне мреже, нерастворног и нетопљивог термо-умрежавајућег полимера у производ са особинама које подсећају на особине полазне сировине. Рециклажа гума спада у делатности одрживог развоја, јер од отпадних производа

ствара производе са новом вредношћу. Важно је напоменути да се отпадне гуме могу у потпуности рециклирати, а њихове хемијске и физичке особине чине их вредним сировинама [102]. Многе предности које гуме имају током употребе остају и код примене отпадних гума у секундарној фази њихове обраде када се гума користи као материјал за израду других врста производа. У сваком облику, гума задржава своје основне карактеристике укључујући успорен развој бактерија, отпорност на плесан, топлоту и влагу, сунчеву светлост и UV зрачење, као и на разне врсте минералних уља, већину разређивача, киселина или других хемикалија. Физичка својства отпадних гума чине их у потпуности употребљивима за велики број разних производа, у облику целих гума, комада, гранулата или у облику праха, слика 25.

Слика 25. Животни циклус гуме.

2.9.1. Начини збрињавања и рециклирања отпадне гуме

Пиролиза или деструктивна дестилација је једна од могућности претварања отпада гуме у корисни производ. Овим поступком из умрежене гуме (поступком сличним крековању нафте) добијају се скупи нижи угљоводоници, који се могу употребити као гориво. Сами продукти пиролизе су гас, течност, чврста фаза, уз отпад у облику пепела и несагоривих металних делова.

Пиролиза CR каучука се изводи у флуидизованом реактору на температури од 593°C. Акценат је стављен на дистрибуцију продуката пиролизе, а оно што представља велики проблем је издвајање хлорованих ароматичних једињења.

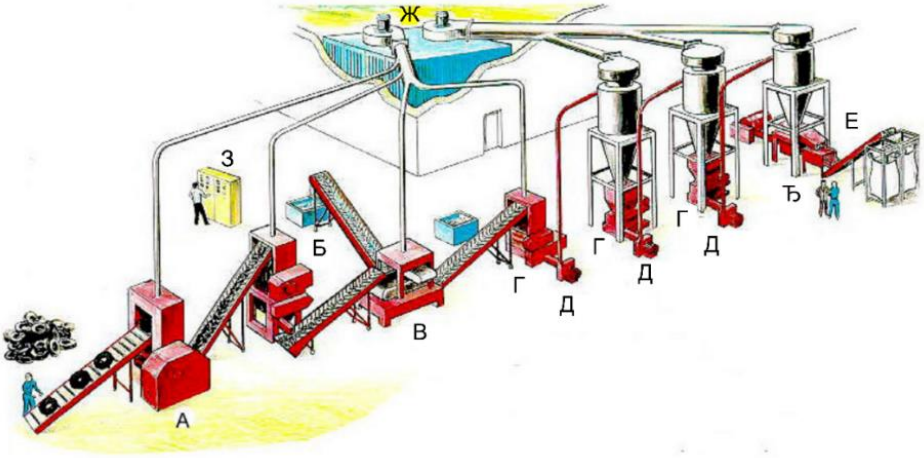
Истраживања су показала да је **механички поступак** рециклаже отпадних гума далеко повољнији за околину и природу од спаљивања у енергетске сврхе. Рециклажом гуме, добијањем гуменог гранулата који улази у поновни циклус употребе, чувају се природни ресурси. Главни производи механичке рециклаже су гумени гранулат са фракцијама различитих величина (0,4-4 mm), гумени прах, челична жица и сечени текстил

Физичка рециклажа гуме се одиграва уз помоћ спољне енергије, при чему долази до разарања тродимензионалне мреже. Разградњом мреже, макромолекулски ланац се дели на сегменте мале молске масе, који су мешљиви са сировинама током припреме смеше. Овако регенерисана гума може да се користи као пунило. Физички процес се може поделити на механички, термо-механички, крио-механички, микроталасни и ултразвучни.

Код механичког процеса рециклирања гумених материјала, гума је смештена у отвореном млину двоваљку који је под повишеном температуром. Долази до драстичног смањења молске масе каучука услед механичког сечења на високој температури. Процес се своди на уметање умрежене гуме између глатког статора и цилиндричног ротора који обезбеђују зону аксијалног сечења. Додатно побољшање се остварује загревањем, или пак мешањем са већ регенерисаном гумом. Формирани намотај на котуру двоваљчаног млина меша се са различитим адитивима. Због већег процента умрежене гуме вискозитет је веома низак, а проценат регенерисане гуме у смешама расте, тако абразиони губици, тврдоћа и деформација под притиском расту, а прекидна чврстоћа, еластичност и отпор на кидање опадају. Уколико се повећа проценат регенерисане гуме, расте густина умрежења, па се регенерисана гума користи као пунило.

Ако се механичка рециклажа изводи на отвореном, онда је то амбијентална рециклажа јер се изводи на температури околине те није потребно хлађење за стврдњавање. Радна температура се постиже унутрашњим трењем у млиновима [103].

Технолошки поступак механичког рециклирања гуме се састоји од: почетне фазе кидања, фазе дробљења, одстрањивање метала и текстила, фазе дробљења, система филтрације, сепарације, одстрањивања метала, одстрањивања текстила и осталих примеса, слика 26.



Слика 26. Механичка рециклажа гуме (уситњавањем). Улазна дробилица (А), гранулатор (Б), магнетна линија (В), млин за млевење (Г), отвори за испуст гранулата (Д), паковање (Е), аспиратор за усисавање текстила и челика (Ж) [103].

Код **термо-механичког процеса** регенерације гуме долази до разарања мреже гуме. Набубрели вулканизат ставља се у млин, излази у облику финих честица са одговарајућим компонентама. Производи добијени овим начином имају лошија својства од оригиналних вулканизата.

Крио-механички процес регенерације гумених материјала подразумева стављање малих делића гуме у течни раствор азота, након чега се смеса се доводи у млин у коме почиње млевење до праха. За већину производа величина честице је од 0,2 до 0,8 mm, сама величина контролише се величином отвора сита који се користи приликом млевења и временом задржавања честица у течном азоту. Цена пнеуматика значајно опада употребом криогено млевене гуме, а њено присуство смањује напрезање и не дозвољава стварање пукотина.

Предности коришћења криогено млевене гуме огледа се у јефтинијој опреми, једноставнијој технологији, повећаној продуктивности, бољим својствима течења производа у поређењу са обичном умреженом гумом. Са повећањем величине честица млевене гуме, прекидна чврстоћа и прекидно издужење расту, као и вискозитет што није пожељно. Оваква гума не може се користити у количини већој од 10%, јер производ постаје лепљив. Пошто се користи у малој количини она служи као активно ојачање гуме. Криогени поступак рециклирања гуме чине почетна фаза кидања, тунел за замрзавање, млин, одстрањивање метала и текстила,

сушење, сепарација, дробљење, силос за складиштење. Криогеним поступком се добија тзв. гумени прах, јер су добијене честице обично пречника мањег од 0,5 mm. Тако ситни гранулат се не може добити механичким путем на собној температури. Помоћу течног азота, гума се охлади до -100°C, да би постала крта, и да би могла лако да се дроби и једноставно преводи у прашкаст облик. Из прашкастог материјала је много лакше одвојити металне и текстилне делове. Прва фаза, кидања и дробљења, је идентична механичком поступку на собној температури. Потрошња течног азота је 0,5-1 kg по kg праха. Прах има већу цену и употребну вредност од гранулата добијеног механичким путем [104].

Микроталасна метода размрежавања гумених материјала доводи до раскидања C-C веза контролисаном количином електромагнетног зрачења специфичне фреквенције и енергетског нивоа. Циљ овог поступка је да размрежи материјал до оптималног нивоа за неку специфичну даљу намену. Према томе еластомерни отпад може бити регенерисан без деполаризације у материјал који има скоро идентичне физичке особине са органским вулканизатом. Сумпором вулканизовани еластомери садрже поларне групе које су способне за микроталасну девулканизацију (размрежавање). Постоји и процес рециклаже заснован на импрегнацији отпада каучука са етарским уљем затим топлотним третманом импрегнираног материјала на ниском притиску микроталасном радијацијом. Микроталасни метод је веома економичан и еколошки прихватљив.

Код **ултразвучне методе,** производи на бази гуме се постављају у течност, излажу утицају ултразвучне енергије како би се цела количина гуме разградила у раствору. Недостатак ове методе је то што крајње особине девулканизоване гуме нису поменуте. Okuda и Hatano [105] су излагали природну гуму фреквенцији од 50 kHz ултразвучне енергије 20 минута како би постигли девулканизацију праћену ревулканизацијом и на тај начин добили особине сличне оригиналним. Процес девулканизације овом методом, представља енергетски захтевну реакцију како би се раскинуле C-S везе и C-C везе. Само опадање густине умрежења повлачи и промену у прекидној чврстоћи и отпору на кидање, долази до смањења молекулске масе колоидне фракције, јер се поред кидања C-S, C-C веза кидају и S-S везе.

Својства гуме, као што су нетоксичност, биораградивост, облик, маса и еластичност, их чине кандидатима за широк спектар апликација у свим облицима -

целе, сечене, у облику гранулата или у облику праха. Развој нових производа од рециклиране гуме током последњих година се све више повећава. Отпадни пнеуматици се примењују за израду звучних рампи, изолација, потпорних стубова мостова, делова саобраћајне сигнализације, изради путева итд.

Прерадом отпадних пнеуматика се добија дробљена гума или шред, гранулат, који може имати величину зрна од 0,5 до 10 mm, и гумени прах. Најширу примену има гранулат, затим шред, а примена прахова полако почиње да добија на значају јер је показано да се може користити као пунило за израду висококвалитетних пнеуматика. Гумени прах добијен рециклажом гуме може да се примењује као такав, без модификације, а може да се изврши модификација површине, како би се побољшала компатибилност са каучуком у који се умешава. Показано је да немодификовани гумени прах значајно утиче на бројна својства гуме, и да са повећањем удела праха опадају прекидно издужење и прекидна чврстоћа као и отпорност на цепање, док вредност модула еластичности расте [106]. Због чињенице да додатак немодификованог праха утиче неповољно на неке од својстава гуме, бројна истраживања се раде у правцу његове модификације у циљу добијања активног пунила, што би омогућило повећање његовог удела у финалном производу [107]. Модификација гуменог праха се може извести механички, хемијски или физички [108]. Dierkes је показао да додатак површински активираних честица гуме, које су назвали *Surcrums*, повећава прекидну чврстоћу и прекидно издужење [109], модификација хлором повећава механичка својства и смањује цену производа [110], такође су потврђене успешне примене гуменог праха модификованог триметилолпропан триакрилатом, *m*-фенил *bis*-малеимидом у комбинацији са UV зрачењем и смешом водоник-пероксида и азотне киселине [111, 112].

Показано је да додатком немодификованог гуменог праха долази до повећања тврдоће и модула еластичности јер не долази до хемијских интеракција пунило-матрикс. Први успешан покушај примене гуменог праха као пунила потиче још из 1853. године и патента Charles Goodyear-а у коме описује добијање гумене мешавине са додатком гуменог праха као пунила [113]. Међутим, интересовање за овакав вид ојачања гуме није било велико све до открића модерних поступака млевење отпадних ауто-гума [114]. Развојем нових технологија добијања гранулата

и праха од рециклиране гуме почиње све веће интересовање за њихову примену као пунила за добијање нових гумених производа. Swor је са сарадницима истраживао утицај додатка гуменог праха у NR и SBR гуму, и закључио да додатак до 50 phr не утиче значајније на својства гуме [115]. Burford је први изучавао утицај површине гуменог рециклата на својства гуме, и јасно показао да постоји разлика у површини криогено и механички млевеног праха [116]. Анализом површине лома пуњених гума показао је да на месту лома долази до повећања храпавости, са повећањем удела рециклата, као последица кидања зрна рециклиране гуме из матрице каучука. Гумени рециклат такође може значајно да утиче на брзину вулканизације CR гуме, али и доведе до опадања вредности прекидне јачине и прекидног издужења, без негативног утицаја на понашање гуме на ниским температурама, што је од великог значаја [117]. Ђекић је испитивао својства NR композита са гуменим прахом и показао да удео до 5 phr праха доводи до повећања тврдоће, отпорности на хабање и на сабијање. Даље повећање удела рециклираног гуменог праха доводи до опадања свих својстава гуме, осим степена пригушења [118]. С обзиром на то да је гума материјал који се тешко разлаже, појавио се проблем управљања гуменим отпадом који би могао да изазове озбиљан еколошки проблем [119, 120].

Рециклирана гума (RR) и гумени прах (RP) су важни извори секундарних сировина. Све земље са развијеном путном мрежом имају проблема са отпадним гумама. Због тога је последњих година много труда уложено у истраживања и развој нових ефикасних метода за употребу отпадних гума или њихово одлагање. Отпадне гуме су гуме које су завршиле свој век трајања и долазе углавном од путничких аутомобила и камиона. Закони и прописи који се односе на употребу гума су веома строги и то резултира великим бројем гума на депонијама чији се број из године у годину повећава. Рециклирана гума укључује регенерисану гуму, млевену гуму или репроцесирану синтетичку гуму, било који отпад од гуме који је претворен у економски користан облик [121, 122].

Бројне технике су развијене у настојањима да се гумени отпад рециклира уз помоћ исплативог процеса. Док је већина напора на девулканизацији гуме скупа и ствара опасност од одлагања, најбољи метод рециклаже гуме је уграђивање гуменог отпада у нове производе, било као пунило или као део полимерне матрице [123, 124]. Лакше је рециклирати гумени отпад у облику млевене или прашкасте гуме

уместо да се регенерише или девулканизује.

Одлагање отпадног еластомерног праха постало је велики еколошки проблем широм света. Отпадни еластомерни прах припремљен млевењем може послужити као пунило у процесима рециклаже гумених материјала за добијање материјала од великог значаја. Развој еколошки прихватљивог начина за одлагање отпадне гуме помоћи ће у спречавању загађења животне средине.

Циљ истраживања ове докторске дисертације је структурирање еластомерних композита добијених од различитих прекурсора мреже: природног каучука (NR), стирен-бутадиен каучука (SBR) и полибутадиена (BR), уз испитивање утицаја садржаја и типа пунила (чађи-CB, рециклиране гуме-RR и рециклираног праха-RP) на својства умрежених композитних материјала. Циљ је да се укаже на молекулску суштину ојачања еластомерних материјала различитим типовима пунила. Додавање пунила еластомерима треба да обезбеди побољшање механичких и термичких својстава, отпорност на γ–зрачење, као и смањење трошкова производње, коришћењем рециклиране отпадне гуме као алтернативног пунила. Ојачавајућа пунила додата смеши каучука, омогућавају да настали материјал има висока механичка својства, модул и отпорност на хабање, као последица доброг међуфазног привлачења са полимерном матрицом. Одабиром оптималног садржаја и типа пунила, типа прекурсора и озрачивањем γ–зрацима добијени су композитни материјали који имају задовољавајућа механичка својства и термичку стабилност која су потребна у специфичним условима експлоатације.

Значај ове дисертације је у доприносу разумевања механизама формирања умрежених материјала заснованих на три различита прекурсора, са циљем добијања структура прилагођених специјалним функционалним захтевима.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Материјали и сировине

3.1.1. Прекурсори мрежа

Као полазни прекурсори мреже коришћена су три типа каучука: природни каучук (NR), бутадиенски каучук (BR) и стирен-бутадиенски каучук (SBR).

У табели 7 налази се упоредни преглед карактеристика NR (SMR-20) каучука по спецификацији самог произвођача из Малезије.

Табела 7. Основне карактеристике NR каучука (SMR-20).

Карактеристике	Вредност
Вискозитет ML(1+4)	Min.50
Густина (g/cm^3)	0,92
Пепео (%)	макс. 1,0
Испарљиве материје (%)	макс. 0,8
Азот (%)	макс. 0,6

У табели 8 се налази упоредни преглед карактеристика SBR (EUROPREN SBR 1783) каучука по спецификацији самог произвођача -Versalis (Италија).

Табела 8. Основне карактеристике SBR каучука (EUROPREN SBR 1783).

Карактеристике	Вредност
Вискозитет ML(1+4)	Min. 44-54
Густина (g/cm^3)	0,94
Пепео (%)	Макс. 0.5
Испарљиве материје (%)	0,75
Везани стирен (%)	23,5
Органске киселине (%)	4,51
Сапун (%)	0,16
Садржај стирена (%)	23,5
Садржај уља RAE (%)	37,5

У табели 9 се налази упоредни преглед карактеристика BR (SKD N) каучука по спецификацији самог произвођача Njižnjekamsk-и завод (Русија).

Табела 9. Основне карактеристике BR каучука (SKD N).

Карактеристике	Вредност
Вискозитет ML(1+4)	Min. 40-49
Густина (g/cm^3)	0,91
Пепео (%)	Max. 0,5
Испарљивост на105°C (%)	Max. 0,5
Антиоксиндант Irganox 1520L (%)	Min. 0,2
Садржај 1,4-*cis* изомера (%)	94

3.1.2. Пунила

Као пунила, коришћени су чађ, рециклирана гума и гумени прах. Високо абразивна пећна чађ N330 према атесту произвођача Волгород-Русија, припада групи високо активних чађи која се добијају термичким процесом. Основне карактеристике према атесту произвођача су дате у табели 10.

Табела 10. Основне карактеристике чађи N330.

Карактеристике	Вредност
Јодни број (mg/g)	82±5
DBP абсорпциони број (cm^3/100g)	102±5
CTAB површина (m^2/g)	83±6
pH (5%-на паста)	8
Насипна тежина (kg/m^3)	375 ± 30
Средња величина честице (nm)	28-36

3.1.3. Рециклирана гума

За добијање гумених смеша коришћен је рециклирани гумени прах и рециклат произвођача GRP Limindia, типа 0,5-1mm GRP NRF 40 (Табела11).

Табела 11. Основне карактеристике рециклата и гуменог праха.

Карактеристика	Вредност
ML (1 + 4) (100ºC)	35 ± 10
Тврдоћа (Shore A)	59 ± 3
Прекидна чврстоћа (kg/cm^2)	Мин. 40
Прекидно издужење (%)	Мин. 200
Величина честице (mm)	0,5-1

3.1.4. Активатори настајања мреже

Цинк оксид, ZnO, је активатор у процесу умрежавања и према атесту произвођача „Злетово“ из Северне Македоније има карактеристике које су дате у табели 12.

Табела 12. Основне карактеристике цинк оксида.

Карактеристике	Вредност
Боја-бела у односу на MgO (%)	99,4
Садржај ZnO (mas.%)	99,99
Садржај Pb (mas.%)	Max. 0,003
Садржај Cd (mas.%)	Max. 0,001
Садржај Fe (mas.%)	Max. 0,001
pH	7
Густина (g cm^{-3})	Max. 5,6
Насипна тежина (g dm^{-3})	400 – 600

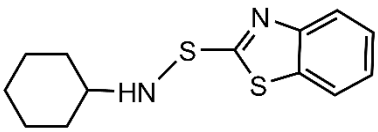
Стеаринска киселина је активатор примењених убрзивача у процесу умрежавања. Приближни састав стеаринске киселине, која се користи као активатор у гумарској индустрији је следећи: 60% стеаринске киселине, 30% палмитинске киселине, 2,5 % олеинске киселине, остатак од 7,5% чине друге масне киселине. Према атесту произвођача карактеристике киселине су дате у табели 13.

Табела 13. Основне карактеристике стеаринске киселине.

Карактеристике	Вредност
Изглед	Бели прах
Густина (g cm^{-3})	0,84
Температура топљења (°C)	52-60
Садржај испарљивих материја (%)	< 0,15
Садржај пепела на 800°C (mas. %)	0
Јодни број	< 8
Киселински број	190-208
Сапонификациони број	193-210

3.1.5. Убрзивачи настајања полимерне мреже

N-циклохексил-2-бензотиазолсулфенамид (CBS) даје идеалну криву умрежавања (велика вредност за време почетка умрежавања t_{s1} и широк плато након оптимума умрежавања t_{c90}), али је хемијски нестабилан. На слици 27 дата је структурна формула CBS-а. Карактеристике CBS-а, према атесту произвођача „Bayer“ Немачка, дате су у табели 14.

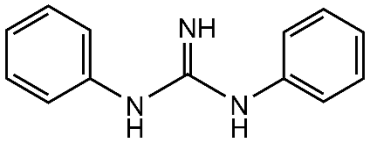


Слика 27. Структурна формула CBS-а.

Табела 14. Основне карактеристике CBS убрзивача.

Карактеристике	Вредност
Изглед	Прах слабожуте-смеђе до сивозелене боје
Густина (gcm^{-3})	1,26
Температура топљења (°C)	> 98
Садржај испарљивих састојака 3h на 60°C (%)	< 0,5
Садржај пепела на 600 – 650°C (mas.%)	< 0,5
Нерастворан у води, мало растворан у петролетру, лако растворљив у ацетону, бензолу и хлороформу	

1,3-Дифенилгуанидин (DPG) припада групи ултрабрзих убрзивача, не исцветава на површини материјала и не боји га, користи се да би дао висок степен вулканизације са или без сумпора. На слици 28 дата је његова структурна формула. Растворљив је у хлороформу, толуену, бензену и етанолу, а нерастворљив у бензину и води. Користи се као секундарни акцелератор са тиазолима и сулфенамидима у NR и SBR гуменим смешама. Показује бољу стабилност складиштења у поређењу са тиурамом и дитиокарбаматима, али није тако активан. DPG се може користити у латексу као секундарно средство за гелирање (стабилизатор пене).



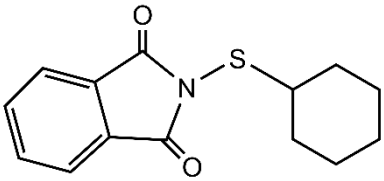
Слика 28. Структурна формула DPG.

Табела 15. Основне карактеристике DPG (Lionac DPG).

Особине	Вредности
Тачка топљења (°C)	149
Пепео (%)	0,22
Садржај активних супстанци (%)	97,4

3.1.6. Успоривачи вулканизације

Као адитив за успоравање брзине вулканизације коришћен је N-циклохексилтиофтаилим (CTP-100), чије је структура дата на слици 29.



Слика 29. Структурна формула CTP-100.

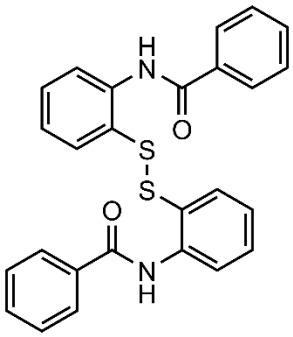
Упоредне карактеристике Lionin PVI, према атесту произвођача „Lionis Industries“ (Кина) дате су у табели 16.

Табела 16. Основне карактеристике CTP-100 (Lionin PVI).

Карактеристике	Вредност
Тачка топљења (°C)	90-94
Испарљивост на 70°C	Max. 0,3
Пепео (%)	Max. 0,1
Садржај активних супстанци (%)	Min. 98
Садржај сумпора (%)	11,5-12,5
Нерастворне материје (%)	Max. 0,5

3.1.7. Пептизатор

Као пептизатор коришћен је N,N-(дитиоди-2,1-фенилен)*bis*[бензамид] (39% до 42%) (слика 30) смеша са синергистичким активаторима, инертним носачима и органским дисперзантима. Pepton 66 смањује вискозитет природне гуме и незасићених синтетичких еластомера током мешања у отвореним или унутрашњим мешалицама и стога повећава продуктивност мешања смањењем утрошене снаге и времена мешања. У табели 17 се налази упоредни преглед карактеристика пептизатора (Pepton 66) по спецификацији произвођача –Thomas Swan (Енглеска).



Слика 30. Структурна формула Pepton 66.

Табела 17. Основне карактеристике пептизатора Pepton 66.

Карактеристике	Вредност
Пепео (%)	21-27
Активатор (%)	0,3-0,5
Влага (%)	Max. 0,25

3.1.8. Омекшивачи

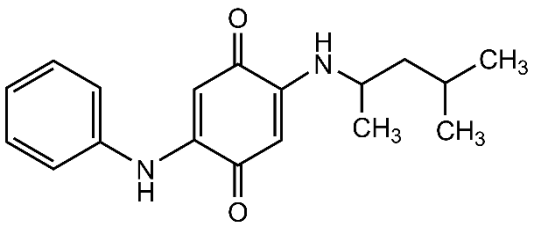
У табели 18 се налази упоредни преглед карактеристика уља Triumf TRAE по спецификацији произвођача –Paramo a.c. (Чешка).

Табела 18. Основне карактеристике уља (Triumf TRAE).

Карактеристике	Вредност
Индекс рефракције	Min. 1,5
Релативна густина уља (g/cm^3)	0,935-0,955
Кинетички вискозитет, 100°C (mm^3/s)	20-45
Тачка паљења (°C)	Min. 250
Тачка течења (°C)	Max. 15
Сумпор (%)	Max. 3
Садржај аромата (%)	18-23

3.1.9. Средства против оксидације

N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*p*-фенилендиамин (6PPD) је бела чврста сусптанца која поприма браон боју у контакту са ваздухом. Индустријски антиоксиданс 6PPD су браон до браон црне грануле или флекице које агломеришу и формирају „колач“ на температурама већим од 35°C. Растворан је у бензину, бензену, ацетону, етил ацетату, дихлорметану, метилбензену и другим органским растварачима, док је нерастворан у води. Спецификација својстава коришћеног 6PPD је дата у табели 19, док је структура дата на слици 31.



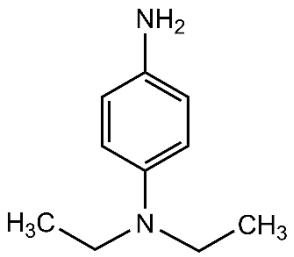
Слика 31. Структурна формула 6PPD.

Табела 19. Спецификација антиоксиданса 6PPD.

Карактеристике	Вредност
Изглед	браон до браон-црне грануле или флекице
Чистоћа (%)	Min. 96,0
Тачка смрзавања (°C)	Min. 45,0
Губици загревањем (%)	Max. 0,40
Садржај пепела (%)	Max. 0,15
Нерастворан у води, растворан у бензину, бензену, ацетону и дихлор метану	

У комбинацији са 6PPD-ом коришћен је и N, N'-*bis*(метилфенил)-1,4-бензендиамин (DTPD), као антиоксиданс. Његова ефикасност у заштити од озона, гребања и пуцања је далеко боља од осталих антиоксиданса. DTPD има добре дугорочне перформансе, посебно када се користи у комбинацији са другим антиоксидансом. Његова отпорност на метале је изразита, а заштитни ефекат му је израженији у поређењу са стандардним антиоксидансима, тако да је посебно погодан за примену на захтевним гумама за камионе, теренским гумама и радијалним гумама и пнеуматицима.

На слици 32 дата је структурна формула N,N’-дитолил-*p*-фенилендиамина (DTPD).



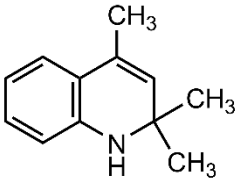
Слика 32. Структурна формула DTPD.

У табели 20 се налази преглед карактеристика DTPD-DOH-1-по спецификацији произвођача Djchem Chemicals Poland S.A. (Пољска).

Табела 20. Основне карактеристике DTPD (DOX-1).

Карактеристике	Вредност
Тачка топљења (°C)	88-105
Испарљивост на 60°C (%)	Max. 0,5
Садржај активних супстанци (%)	Min. 85
Садржај Fe (ppm)	Max. 750

Као трећи тип антиоксиданса коришћен је 2,2,4-триметил-1,2-дихидрохинолин-TMQ. TMQ је веома важан антиоксиданс. Има добар заштитни ефекат за ублажавање старења услед дејства топлоте, кисеоника и замора, и јачи инхибиторни ефекат за каталитичку оксидацију метала, широко се користи у производњи гума, мотоцикала, бицикала, пластике, лепљиве траке, жица, каблова и других производа од гуме. На слици 33 је приказана структурна формула TMQ-а.



Слика 33. Структурна формула TMQ.

У табели 21 се налази упоредни преглед карактеристика Lionox TMQ по спецификацији произвођача – Lions Industries (Кина).

Табела 21. Основне карактеристике TMQ (Lionox TMQ).

Карактеристике	Вредност
Тачка омекшавања (°C)	80-100
Испарљивост на 70°C (%)	Max. 0,3
Пепео (%)	Max. 0,5

У табели 22 се налази упоредни преглед карактеристика микрокристалног воска - Werbatec W 57, коришћеног за припрему гумених смеша, по спецификацији

произвођача–Werbachem (Аустрија).

Табела 22. Основне карактеристике микрокристалног воска (Werbatec W 571).

Карактеристике	Вредност
Тачка топљења (°C)	60-65
Вискозитет100°C (mm^3/s)	5,8-7

3.1.10. Средство за умрежавање

Као средство за умрежавање коришћен је сумпор произвођача ХИ „Зорка“ Шабац. Према атесту произвођача карактеристике коришћеног сумпора су дате у табели 23.

Табела 23. Основне карактеристике сумпора.

Карактеристике	Вредност
Изглед	Прах жуте боје
Садржај елементарног сумпора (mas. %)	Min. 99,5
Садржај As (mas. %)	0,0005
Садржај Cu (mas.%)	0,0008
Садржај Fe (mas. %)	0,001
Количина пепела на 800°C (mas. %)	Max. 0,2
Количина влаге на 105°C (mas.%)	Max. 0,2
Температура топљења (°C)	112-118
Нерастворљива количина у CS_2 (mas.%)	Max. 0,2
Киселост (H_2SO_4) (mas.%)	0,003

3.2. Припрема смеша за умрежавање

Приликом пројектовања сировинског састава еластомера потребно је обратити пажњу на два захтева: квалитет и економску оправданост производног процеса. Квалитет се разматра кроз технички услов за конкретан производ под којим се подразумевају: намена производа, фактори који утичу на производ у условима експлоатације (температурни опсег примене, радни медијум, присуство

механичких напрезања по врсти и интезитету) и критични режими рада уз посебан акценат на њихов период и фреквенцију. Расположива технологија такође може бити један од ограничавајућих фактора приликом пројектовања сировинског састава еластомерних материјала. Захтеви који се постављају пред коришћену технологију је да обезбеди економичност рада, уједначеност квалитета и продуктивност.

Експлоатациони век и функционалност готовог производа у многоме зависе од избора каучука. Потребно је изабрати групу каучука која ће се користити за производњу, а избор ће се вршити на основу својстава умрежавајућег система који треба да задовољи услове експлоатације: отпор на озон, хемикалије, сунчеву светлост, оксидационе агенсе, постојаност на бензин и уље, температурни интервал задржавања еластичности итд. Сваки тип каучука има нека карактеристична својства која су потребна за добијање еластомерног материјала за специфичне намене. Варирањем сировинског састава смеса у оквиру једног типа каучука мењају се техничко технолошка својства у широком опсегу вредности. Иако постоји огроман избор каучука који су на располагању, због развоја нових технологија дошло се до идеје о употреби смеше каучука. Неопходно је поштовати одређена правила при развоју нових материјала на основу каучукових смеша: каучуци који се мешају треба да су компатибилни, треба да показују слично вискозно понашање, каучуке врло различите поларности пре уношења додатака треба предмешати.

Најчешће коришћени каучуци за израду пнеуматика су NR, SBR и BR каучук. Широка примена природног каучука, у еластомерним материјалима за израду пнеуматика, проистиче из његових изузетних динамичких својстава, која су последица високо стереорегуларне микроструктуре и слободне ротације око метиленских C-C веза [125]. Природни каучук поседује одређене предности, попут изражене флексибилности и добре обрадивости. Ипак, одређена његова својства ограничавају употребу у специфичним техничким применама, нарочито када је реч о отпорности на уље, пропустљивости ваздуха, отпорности на озон, компресионој трајности и термичком старењу

У оквиру ове докторске дисертације, као прекурсори мреже одабрани су каучуци NR (природна гума), BR (бутадиенски каучук) и SBR (стирен-бутадиенски каучук), са циљем да се потврди хипотеза да њихова смеша испољава хибридна

својства, погодна за примену у производњи аутомобилских гума унапређених функционалних перформанси.

За умрежавање смеша, у оквиру ове докторске дисертације, примењен је ефикасан систем вулканизације, који обухвата комбинацију N-циклохексил-2-бензотиазол-сулфенамида (CBS) и елементарног сумпора (S), уз додатак секундарног убрзивача 1,3-дифенилгуанидина (DPG) и активатора – цинк(II)-оксида и стеаринске киселине. Уље је додато ради побољшања хомогености током мешања и унапређења фазе прераде и обликовања на ваљцима. Од осталих адитива додата је стеаринска киселина која делује као пластификатор и помоћно средство за дисперзију чађи и других пунила, а такође смањује тенденцију еластомерне смеше да приања за ваљке; пептизер 2,2'-Дибензамидодифенил дисулфид служи као оксидациони катализатор или акцептор радикала насталих на почетку мешања еластомера. Ово је од значаја јер се тиме спречава рекомбинација полимерних ланаца, што омогућава смањење молекулске масе и редукцију вискозности смеша.

Припремљено је и испитано укупно **36 умрежавајућих система** на бази NR, SBR и BR каучука у циљу испитивања утицаја: састава смеше, удела и типа пунила и термо-оксидативног и радијационог старења на својства смеша.

Као референтни системи припремљено је **5 умрежавајућих система** са варираним уделом SBR каучука (0, 20, 40, 60 и 80 phr), док је удео NR и BR каучука одржаван у сталном односу 1:1. Садржај пунила у њима је био 0 phr. Да би се проценио који систем показује најповољније механичке особине у сваки од припремљених референтних система додавана је чађ у количинама од 20, 40, 60, 80 и 100 phr. Након идентификације оптималног састава у погледу удела NR, BR и SBR каучука и пунила, вршена је даља модификација варирањем количине RR-а и RP-а у CB/RR i CB/RP пунило у односима 55/5, 50/10 и 40/20 phr. Помоћу реометарских кривих одређени су следећи параметри: почетак умрежавања t_{s1}, оптимум умрежавања t_{c90}, максимални и минимални торзиони моменти (M_H и M_L) за све узорке. После умрежавања, одређена су механичка својства пре и после термо-оксидативног (100ºC у току 168 сати) и радијационог старења (100-600 kGy, са брзином дозе од 10 kGy/h).

Сировински састави узорака умрежавајућих система на бази NR/BR/SBR смеша дати су у табели 24.

Табела 24. Сировински састав узорака умрежавајућих система добијених од NR/BR/SBR смеша са чађи, рециклованим прахом и гумом.

Ознака	Садржај компоненти у phr															
	NR/BR/SBR	N330	RR[а]	RP[б]	Pepton 66[в]	Уље	ZnO	Стеаринска киселина	Восак	TMQ[г]	DTPD[г]	6PPD[г]	CBS[д]	DPG[д]	CTP-100[ђ]	S
1	50/50/0	0	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
2	40/40/20	0	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
3	30/30//40	0	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
4	20/20/60	0	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
5	10/10/80	0	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
6	50/50/0	20	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
7	50/50/0	40	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
8	50/50/0	60	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
9	50/50/0	80	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
10	50/50/0	100	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
11	40/40/20	20	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
12	40/40/20	40	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
13	40/40/20	60	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
14	40/40/20	80	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
15	40/40/20	100	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
16	30/30/40	20	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
17	30/30/40	40	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
18	30/30/40	60	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
19	30/30/40	80	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
20	30/30/40	100	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2

21	20/20/60	20	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
22	20/20/60	40	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
23	20/20/60	60	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
24	20/20/60	80	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
25	20/20/60	100	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
26	10/10/80	20	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
27	10/10/80	40	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
28	10/10/80	60	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
29	10/10/80	80	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
30	10/10/80	100	-	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
31	40/40/20	55	5	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
32	40/40/20	50	10	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
33	40/40/20	40	20	-	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
34	40/40/20	55	-	5	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
35	40/40/20	50	-	10	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2
36	40/40/20	40	-	20	0,2	10	3	2	1,5	0,5	1	2	1,4	0,1	0,2	2

[а]Рециклирана гума, [б]рециклирани прах, [в]Пептизер; [г]Антиоксиданс; [д]Убрзивач; [ђ]Успоривач

Након одабира потребних компоненти и њиховог одмеравања у складу са рецептуром датој у табели 24 отпочело се са умешавањем гумених смеша. Пре почетка процеса мешања, природни каучук је потребно претходно загрејати на температуру од 35 до 50 °C, како би се смањила његова тврдоћа и омогућила равномерна дисперзија током мешања. Без адекватног предгревања, услед изражене тврдоће, каучук може ометати процес и резултирати производом недовољног квалитета.

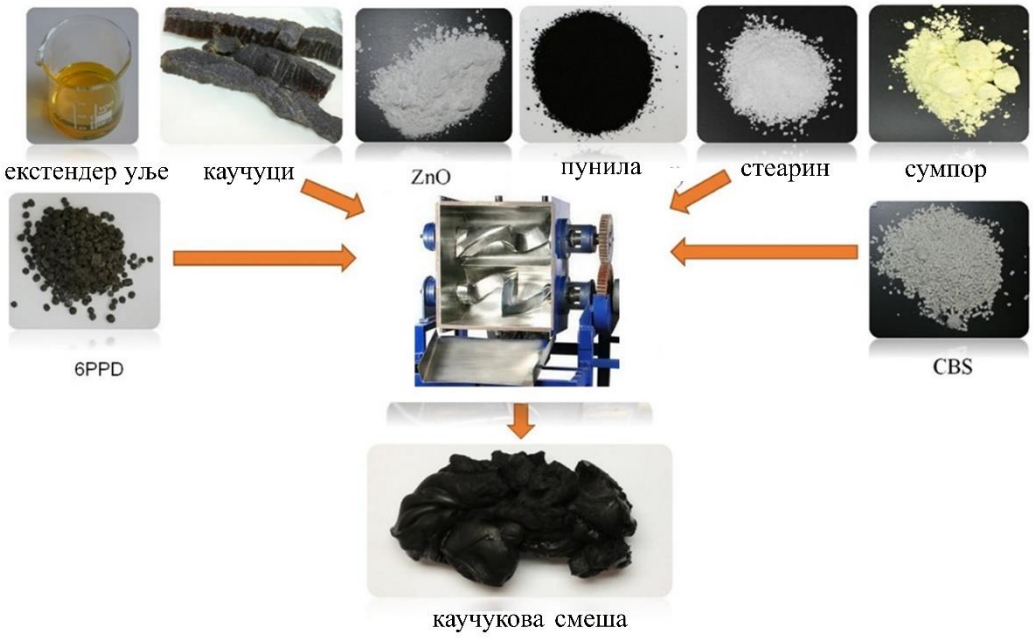
Сви узорци су умешани у лабораторијском миксеру К-0 INTERMIX (Francis Shaw), запремине 1l, са обртајем ротора од 8-88 обртаја у минути и лабораторијском двоваљку (14201 Бузулук-Комаров) димензија 400x200 mm при брзини ваљака n_1/n_2 = 17,4/14 и температури између 60-70°C. Смеше су израђиване по режиму израде приказаним у табели 25. Умрежавање је извршено у електрично загрејаној хидрауличној преси (E-604 Metroohm Herisau) под притиском од 20 MPa и 150°C.

Табела 25. Режим израде композита на бази бленди каучука.

I фаза				
Редослед дозирања	Назив функције	Компонента	Температура (° C)	Време (sec)
1	Дозирање	Каучук NR, BR, SBR + пептизатор + восак + антиоксиданси		0
2	Дозирање	Пунила (чађ или CB/RR или CB/RP) + активатори		30
3	Дозирање	Уље	100	150
4	Пражњење миксера		145	240
II фаза				
1	Дозирање	I фаза + S + убрзивачи + успоривач		0
2	Пражњење миксера		100	150

У току умешавања долази до пластицирања каучука, тј. омекшавања каучука до степена у ком је способан за умешавање. Као компоненте за намешавање полупроизвода тј. каучукове смеше, коришћени су: природни каучук, бутадиенски и

стирен бутадиенски каучук, неактивне компоненте, активне компоненте и два типа пунила, чађ и рециклирани прах и гума. На слици 34 су приказане компоненте које су коришћене за добијање каучукове смеше.



Слика 34. Компоненте за израду композита на бази бленди каучука.

Добро умешавање пунила је основни предуслов за постизање потребних својстава ојачаних еластомера. Влажења пунила, као и његова дисперзија у полимерној матрици као и интеракција пунило-полимер, повећава механичка и електрична својства полимерних композита са CB пунилима. CB са јединственом структуром на нано-скали у комбинацији са високом чврстоћом угљеник-угљеник везе отвара широк спектар нових апликација. Међутим, физичка својства CB-полимерних композита су често испод очекиваних, јер довољно ефикасан пренос силе између полимерне матрице и CB још није постигнут. Како би се искористила одлична механичка и електрична својства CB у полимерним композитима, унутрашње влажење и дисперзија пунила у полимерној матрици мора да се побољша [126]. Познато је да већи контактни угао између полимера и пунила, резултује бољим влажењем пунила и јачом интеракцијом полимер-пунило. Иако се контакт може израчунати из површинског напона појединих

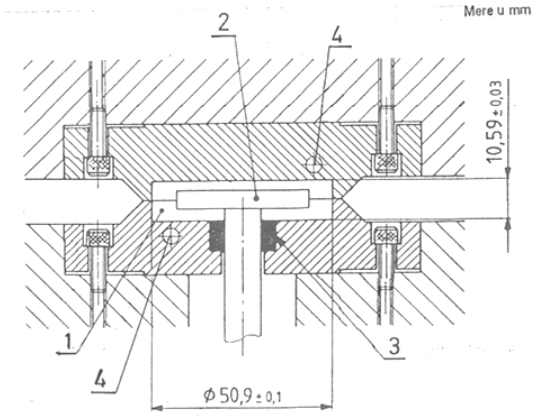
компоненти смеше, није довољно за опис сложеног процеса влажења пунила [127]. Ако се мешавина гуме састоји од два или више каучука, агрегати везаног пунила и њихова интеракција са гумом се разликује због различитих афинитета према коришћеним каучуцима [128].

Треба напоменути да ће потребне интеракције полимер-пунило и пунило-пунило бити успостављене након доброг мешања одговарајућих гумених смеша. Током мешања, полимерне честице ће бити "усисане" у поре одговарајућих кластера чађи, што резултира одређеном врстом преплитања полимер-пунило на нано-скали. Први елементарни корак мешања назива се „подела", а то је разбијање већих грудвица пунила на мање, погодне за уградњу у еластомерну матрицу. Ово је праћено уградњом прашкастих или течних материјала у смесу каучука како би се формирала кохерентна маса. Током овог корака еластомер продире у празни простор агломерата и тако замењује заробљени ваздух. Дисперзивно мешање укључује смањење величине агломерата до њихове крајње величине, агрегата; односно мењајући њихово физичко стање уз истовремену дистрибуцију формираних честица. Принцип дисперзивног мешања обезбеђује да се честице не само шире кроз једињење, већ и разлажу на мање целине. Ово доводи до веће количине реакционе површине или контактне површине између пунила и еластомера. Раздвајање агломерата унутар полимерне матрице захтева знатну количину енергије, што је превасходно последица високог вискозитета матрице који ограничава покретљивост пунила и успорава њихову дисперзију. Дизајн опреме и услови рада морају бити подешени тако да испуњавају овај критеријум без смањења величине честица. Дистрибутивно мешање, односно померање честица са једне тачке на другу, без промене њиховог физичког облика у циљу повећања случајности или ентропије, такође се назива „екстензивно мешање" [129]. У завршном кораку мешања, вискозност опада услед механо-хемијске деструкције полимера и његовом трансформацијом у лакше деформабилно и мање еластично стање.

3.3. Одређивање вискозитета по Mooney-ју

Вискозитет је одређиван на Mooney вискозиметру (MV 2000 Alpha Technology) (слика 35). Метода се заснива на регистровању обртног момента који је потребан за

ротацију диска (ротора) унутар цилиндричне коморе, формиране профилисаним матрицама испуњеним испитиваном смешом. Отпор који смеша пружа ротацији ротора изражава се у Mooney јединицама и представља меру њене вискозности.



Слика 35. Апарат са смицајним диском. 1 – Шупљина коморе (коју образују матрице); 2 – Ротор; 3 – Средство за херметизовање; 4 – Сензори за мерење температуре.

Резултати испитавања вискозности приказани су у облику: ML (1+4) 100°C, где је: M - Вискозност у Mooney јединицама, L - употреба великог ротора (S би значило употребу малог ротора), 1 - време предгревања пре покретања ротора, у минутима, 4 - време мерења након активираља ротора, у минутима, када се врши коначно очитавање и 100°C - температура испитивања.

3.4. Одређивање реолошких својстава

Вулканизација представља кључну хемијску реакцију у технологији еластомера, током које се макромолекулски ланци каучука повезују у тродимензионалну мрежу умрежавањем. Као резултат, каучук стиче карактеристична еластомерна својства попут еластичности, чврстоће и отпорности на деформацију. Процес се најчешће спроводи на повишеним температурама и притиску. Пре вулканизације каучукова смеша је пластична, а након умрежавања настаје гума, еластични материјал који одликују високе вредности модула, прекидне чврстоће и прекидног издужења. Такве физичко-механичке карактеристике омогућавају широку примену гуме у скоро свим областима

привреде и у свакодневном животу. Реакција вулканизације дефинише се помоћу следећих параметара: времена предвулканизације, времена вулканизације, времена умрежавања, платоа вулканизације и превулканизације.

Реометарска испитивања узорака чистих каучука и каучукових смеша уз додатка пунила су извршена по стандарду G.S2.118. Узорак смеше постављен је у правоугаоно гнездо димензија 50x50x10 mm, а онда се углави биконусни ротор пречника 37 или 40 mm. Ротор у облику диска осцилује под изабраним углом од 1 до 5°. Гнездо и узорак су на жељеној температури вулканизације од 150±0,5°C. Грејање је електрично и термостатски контролисано. На почетку мерења смеша је загревана на задату температуру, на којој омекшава, постаје пластична и отпор осциловању диска је мали. Тврдоћа материјала опада са порастом температуре, тако да обртни момент после извесног времена достиже своју минималну вредност. Под дејством топлоте започиње процес умрежавања, смеша постаје еластична и отпор осциловању диска је све већи. Тврдоћа узорка се за време умрежавања повећава, што доводи до пораста обртног момента. Када се процес умрежавања заврши, обртни моменат достиже своју максималну вредност. Све те промене обртног момента се директно региструју као крива тока умрежавања, реометарска крива, дата на слици 9. Све промене обртног момента се региструју на дијаграму. Уређај може да ради на 180 Hz или 15Hz, зависно од захтева мерења. При ниским фреквенцијама, у моменту максималне деформације, снима се дијаграм зависности модула еластичности од времена. При високим фреквенцијама снима се ток реакције.

Помоћу реометарских кривих одређен је почетак умрежавања t_{s1}, оптимум умрежавања t_{c90} као и максимални и минимални торзиони моменти ((M_H и M_L). Оптимално време умрежавања је израчунато помоћу једначине 6:

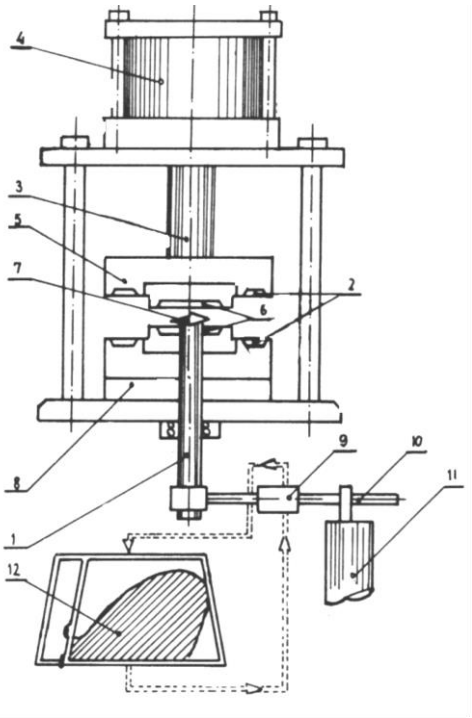
$$M_{t90} = M_L + (M_H - M_L) \cdot 0{,}9 \qquad (6)$$

На бази вредности обртног момента M_{t90}, на апсцисној оси реометарске криве очитано је оптимално време вулканизације t_{C90}.

Индекс брзине умрежавања (CRI) је израчунат на основу израза:

$$\mathrm{CRI} = \frac{1}{t_{C90} - t_{S2}} \cdot 100 \qquad (7)$$

Умрежавање је праћено преко реометра са осцилујућим диском (Alpha Tehnology Rheometer MDR 2000). Шематски приказ реометра дат је на слици 36.



Слика 36. Реометар: 1. Вратило, 2. Електрични грејач, 3. Клип, 4. Цилиндар, 5. Горња плоча, 6. Комора, 7. Осцилаторни диск, 8. Доња плоча, 9. Мерач торзије, 10. Торзиона полуга, 11. Ексцентар електромагнета, 12. Писач.

3.5. Одређивање специфичне масе умрежених материјала

Специфична маса (густина) представљена је количником масе и запремине испитиване гумене епрувете, тј. $\rho = m/V$ (g/cm^3). Густина умрежених еластомера и њихових композита одређивана је помоћу Mohr-ове ваге, чија је значајна предност у томе што омогућава мерење специфичне масе узорака неправилног облика. Mohr-ова вага се састоји из постоља, скале за очитавање густине, ваге на чијем једном крају се налази покретни тег за нивелисање нуле узорка, а на другом кука за ношење узорка, слика 37.

Слика 37. Mohr-ова вага за мерење специфичне масе узорака умрежене гуме.

Мерење густине се врши на тај начин што се после калибрисања у ваздуху, испитивани узорак зарони у суд са дестилованом водом, тако да узорак лебди и на скали ваге очита се густина испитиваног узорка.

3.6. Одређивање густине умрежености композита

Вредности модула еластичности (G) добијене су мерењем напона и деформације [132]. Вредности G су израчунате из почетног нагиба кривих у Neo-Hook-овом односу напон-деформација у односу на ($\alpha - \alpha^{-2}$) у једначини (8):

$$\alpha = L/L_0 \tag{8}$$

G модул је повезан са густином попречних веза помоћу добро познате једначине из теорије гумолике еластичности:

$$\sigma = G(\alpha - \alpha^{-2}) \tag{9}$$

$$G = g\upsilon RT \tag{10}$$

$$\overline{M_c} = \frac{\rho RT}{G} \tag{11}$$

где је фактор g<1, ν је концентрација густине попречних веза, R је универзална гасна константа, а T је апсолутна температура. За идеалне мреже при равнотежном модулу постоји релација 10, где је ν густина умрежења, при температури и концентрацији настајања мреже, $\overline{M_c}$- просечна молекулска маса између две попречне везе [131]. Flori-Huggins-ов параметар интеракције (χ) израчунат је на основу Flory-Rehner-ове једначине за композитне гуме у растварачу (бензен) [132]:

$$\chi = \left[\nu V_s\left(v_2^{1/3} - 0.5v_2\right) + \ln(1 - v_2) + v_2\right]/v_2^2 \quad (12)$$

где је V_1 моларна запремина растварача бензена.

Густина попречне везе се одређује из података о бубрењу. Узорци су остављени да набубре у растварачу бензену и забележен је равнотежни степен упијања. Молекулска маса између две попречне везе израчуната је коришћењем једначине 13:

$$\bar{M}_c = -2V_s\rho_r(V_r)^{1/3}/ln(1-V_r) + V_r + 2\chi^2 V_s^2 \quad (13)$$

где је $\bar{M}_c$ молекулска маса полимера између две унакрсне везе; ρ_r је густина гумених композита; V_s је моларна запремина растварача (бензена); V_r је запремински удео композитне гуме, а χ параметар интеракције пунило-полимер.

3.7. Бубрење умрежених материјала

За примену је врло важно познавати способност умрежених полимера да бубре у различитим течним и гасовитим медијима. Ова способност, степен или количина бубрења, α, је количина течности (растварача) или њене паре апсорбоване јединицом масе или запремине полимера.

Испитивани гумени композити су у виду малих листова од тачно 1 g одмерени и потопљени у 25 cm^3 растварача толуола у затвореним стакленим судовима, на 25°C. После 72h, узорци су извађени из растварача и измерени након уклањања површинске течности упијањем филтер папиром. Запреминско бубрење у процентима је израчунато коришћењем једначина 14-16.

$$R_v=1+[(w-w_0)-1]\,\rho_r/\rho_s \quad (14)$$

$$R_w= w/w_0 \quad (15)$$

$$v_2 = 1/R_v \quad (16)$$

где су R_v и R_w однос запремине и масе узорака гуме у набубрелом гелу, w_o и w су масе узорка пре и после бубрења, ρ_r и ρ_s су густине гуме и растварача, а ν_2 је запремински удео узорка у набубрелом гелу.

Равнотежно бубрење је изведено потапањем добијених композитних гумених плоча у бензену (пречника 5 mm и дебљине 2 mm) на собној температури. Узорци су остављени да набубре док се не постигне равнотежа. Затим су узорци извађени и

растварач је брзо уклоњен упијањем филтер папиром. Степен бубрења Q израчунат је као:

$$Q = \frac{w - w_o}{w_o} \cdot \frac{\rho_r}{\rho_s} \tag{17}$$

где су w и w_o су масе узорка пре и после бубрења; ρ_r и ρ_s су густина умрежених материјала и растварача респективно. Запремински удео узорака при равнотежном бубрењу је коришћен за одређивање укупне густине умрежавања v у добијеним материјалима.

3.8. Испитивање механичких својстава умрежених материјала

Након умрежавања на хидрауличној преси, одређена су затезна својства свих добијених узорака: прекидна чврстоћа, прекидно издужење (стандард SRPS.G.S2.127) као и модули при 100% и 300% издужењу (SRPS.G.S2.735) на собној температури коришћењем универзалне машине за испитивање затезања Zwick 1425.

Одређивање механичких својстава умрежених материјала вршено је након кондиционирања узорака 24h на собној температури. Епрувете за тестирање су припремљене исецањем гумених плоча помоћу подесних ножева. За сваку анализу урађена су по три мерења а резултати су приказани као средња вредност. При испитивању умрежених материјала истезањем до кидања, поред прекидне чврстоће, могу се одредити и параметри који у већој или мањој мери одређују еластична и деформациона својства тог материјала као што су: прекидно издужење, модул при задатом издужењу итд. Прекидна чврстоћа представља оптерећење по јединици површине попречног пресека гумене епрувете, која изазива кидање епрувете при истезању и израчуната је применом једначине 18:

$$\sigma = F/ab \tag{18}$$

где су: σ прекидна чврстоћа у MPa, a-ширина епрувете у mm, b-дебљина епрувете у mm, F-сила у моменту кидања у N. Вредност прекидне чврстоће се за еластомерне материјале уобичајено креће у опсегу од 3 до 40 MPa па су и параметри на инструменту подешени за ове очекивање вредности.

Прекидно издужење је издужење гумене епрувете између мерних линија у

моменту кидања и израчунато је применом једначине 19:

$$\varepsilon = [(L - L_o)/L_o] \cdot 100\% \quad (19)$$

где су: L_o почетно растојање између мерних линија, L растојање између мерних линија у тренутку кидања. Прекидно издужење се креће у опсегу од 100 до 1000% и повезано је максималним степеном деформације умреженог материјала при истезању.

За карактерисање додатних механичких својстава еластомера, која одражавају степен еластичног умрежавања, користи се **модул** при задатом издужењу - обично при 100, 200, 300, 400 и 500 % растезања. Ови модули представљају износ напона (сила по јединици површине попречног пресека епрувете) потребан да се узорак истегне на одређено издужење. Виша вредност стварног напона при одређеном издужењу указује на већу жилавост умреженог материјала.

Тврдоћа је једна од кључних особина умрежених материјала, нарочито у пуњеним еластомерима. Са порастом садржаја пунила и трајањем процеса умрежавања, вредности тврдоће (Sh^oA) се повећавају услед вишег степена умрежавања структуре. При мерењу, узорак се ставља на потпуно равну плочу, и онда се утискује игла за пенетрацију мерног уређаја, шорометра (ZWICK Gmbh-ULM) и очитава се вредност тврдоће испитиваног узорка, као померај на скали. Крајњи резултат представља средња вредност три мерења на различитим позицијама узорка.

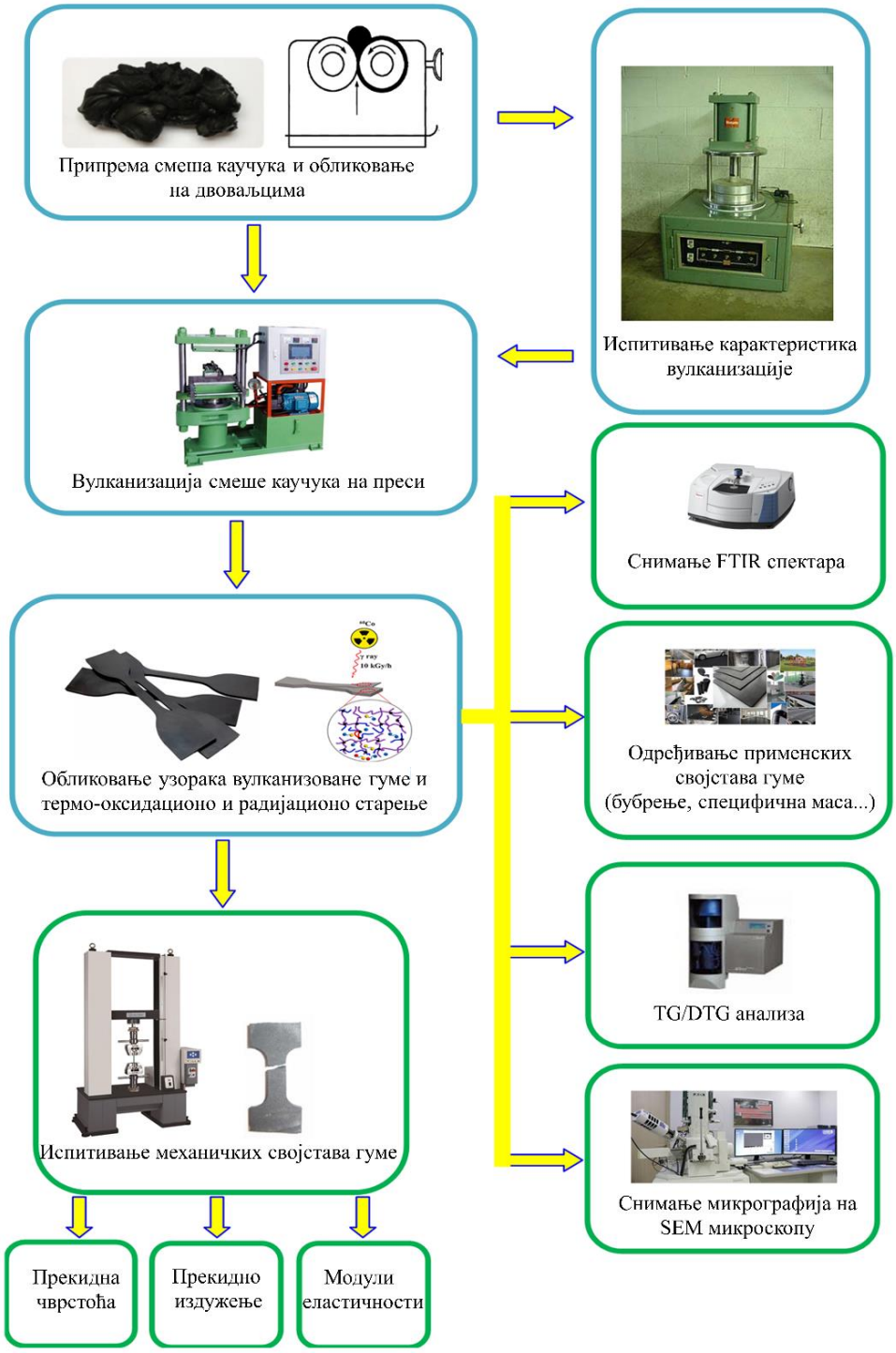
Отпорност на хабање представља још једно значајно својство гуме, које одражава њену способност да задржи функционалност и структуру при продуженом механичком трењу са другим површинама. Испитивање отпорности на хабање (абразију) урађено је на инструменту хабалици (Abrasion machine, ZWICK Gmbh-ULM). Узорци пречника 13 mm и дебљине 8 mm стављани су у лежиште које се оптерећује масом од 1 kg и пуштени су да клизе по ротирајућем ваљку који је обавијен шмиргл-папиром одређене абразивности. Хабање је израчунато према једначини 20:

$$H = [(G_o - G_1) \cdot 200]/\rho A_o \quad (20)$$

где су: H хабање у mm^3, G_o маса узорка пре хабања у g, G_1 маса узорка после хабања у g, број 200 је потребна абразивност шмиргл-папира у mm^3, A_o стварна абразивност шмиргл-папира, ρ је густина испитиваног узорка у g/mm^3.

На слици 38 су шематски приказане све методе карактеризације које су урађене у

експерименталном раду на узорцима умрежених бленди каучука.



Слика 38. Шема испитивања својстава каучукове смеше и умреженог материјала.

3.9. Испитивање убрзаног старења умрежених материјала

Испитивањем убрзаног старења под утицајем топлоте и атмосфере као и γ–зрацима оцењује се постојаност умрежених материјала.

Старење је изведено помоћу Geer-овог уређаја, типа Emerson Conditioning Oven, у атмосфери ваздуха на 100°C у току 168 сати. Након тог периода узорци се остављају 24h на собној температури, ради кондиционирања. Резултати испитивања после старења умрежених материјала упоређују се са резултатима испитивања пре старења, како би се стекао увид у постојаност али и сам механизам старења еластомера.

Зрачења гумених узорака су обављена у јединици за стерилизацију Института за нуклеарне науке Винча са брзином озрачивања од 10 kGy^{-1} и укупном апсорбованом дозом од 100 до 600 kGy у атмосфери ваздуха. Јединица за зрачење Института Винча садржи језгро Co^{60} гама ирадијатора са влажним складиштем који ради у шаржном моду (CEA, Француска). Доза зрачења од 600 kGy којој су узорци били изложени може се сматрати релативно великом дозом која вишеструко премашује дозе за разградњу радијацијски разградивих полимера и такође је изнад типичних доза које се користе у пракси за модификацију зрачења полимера и производа на бази полимера.

Након старења се испитује: промена тврдоће, прекидне чврстоће и прекидног издужења узорака гуме.

3.10. Инфрацрвена спектроскопија

Хемијска структура умрежених гума анализирана је на апарату Nicolet 380 FT-IR са ATR наставком. Примењена метода се заснива на способности функционалних група макромолекула тј. полимера да осцилују и да се те осцилације поклапају са инфрацрврном светлошћу од 2 до 16 μm. Апсорпција фотона одређених таласних дужина производи осцилације квантних прелаза унутар макромолекула, при чему се добија инфрацрвени спектар карактеристичан за сваку структуру посматраног макромолекула, тј. за сваку карактеристичну функционалну групу. Свака функционална група макромолекула апсорбује карактеристичну али различиту енергију зрачења, зависно од особености посматране групе, и скоро је независна од осталог дела макромолекула. IR спектар даје брзе и једноставне информације о врсти

сегмената у полимерима, о просторној расподели мономерних јединица у кополимеру, о конфигурацији молекула, оптичкој и структурној изомерији, разгранатости полимера итд. Инфрацрвена спектроскопија са ATR (енг. *Attenuatel Total Reflectance*) наставком је метода која је по примењивости у порасту нарочито за чврсте узорке еластомера. Спектроскопија интерне рефлексије је доста коришћена IR техника у којој инфрацрвени зраци пролазе кроз кристал који је пропустљив за IR зраке са великим индексом рефракције, дозвољавајући рефлексију зрака једном или више пута. При снимању инфрацрвеног спектра ATR техником узорак се поставља вертикално у односу на кристал што омогућава постизање униформности при контакту узорка са површином кристала.

Фуријеова трансформација представља математичку операцију, која када се примени на интерферограм (помоћу рачунара) директно даје интензитет зрачења пропуштеног кроз узорак у зависности од фреквенције I(ν), што одговара IR спектру снимљеном на једнозрачном инструменту. Да би се добила зависност трансмитанце ($T[\%]=I/I_0 \times 100$), од фреквенције, коју директно дају класични двозрачни инструменти, функција I(ν) се дели са референтном функцијом $I_0(\nu)$, смањеном под истим условима као и I(ν), само без узорка. Промена интензитета монохроматског интерферисаног зрачења са величином X (померање) је интерферограм.

Предности FT-IR инструмената над класичним су:

- знатно брже снимање спектра,
- већа осетљивост,
- могућност понављања интерферограма,
- могућност поређења снимљених спектара са спектрима у меморији рачунара,
- FT-IR спектрофотометри захватају знатно шири спектрални опсег.

3.11. Проучавање морфологије SEM методом

Скенирајућа електронска микроскопија је коришћена за испитивање морфологије узорака гуме ојачане различитим пунилима, дисперзије пунила у гуми, на различитим скалама увећања. Принцип рада SEM микроскопа се састоји у бомбардовању узорка електронима високе енергије, при чему долази до избацивања секундарних електрона,

који производе слику на монитору.

Узорци гуме димензија приближно 7x10x2,5 mm су потопљени у течни азот, а затим ломљени ударом. Овако припремљени узорци су потом напаравани парама злата и анализирани на скенирајућем електронском микроскопу JOEL, JSM-G 460 при 25кV, уз увећања од 500x.

3.12. Термогравиметријска анализа

Термогравиметријска анализа (TGA) је метода праћења промена масе узорка у зависности од времена или температуре у току његовог грејања или хлађења задатом брзином. Мерење се изводи помоћу термоваге. За праћење термичке деградације материјала коришћен је инструмент Setaram Setsis Evolution 1750 (Француска) у температурном опсегу од 30 до 700°C. Брзина загревања је била 20°C/min, а мерење је изведено у атмосфери аргона, са протоком гаса од 20 cm^3 min^{-1}.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Испитивање и оптимизација односа NR/BR/SBR каучука

Мешање полимера је једна од најефикаснијих метода за развој нових материјала [133], са значајном улогом у индустрији услед могућности смањења трошкова и унапређења производних процеса [134]. Циљ је добијање смеша које испуњавају специфичне захтеве перформанси, недостижне појединачним полимерима [135]. Комбинација различитих каучука побољшава физичка својства умреженог производа [136], а коначна својства могу се контролисати преко морфологије, састава и услова умрежавања [137].

Процес умрежавања се заснива на хемијској реакцији повезивања макромолекула каучука, хемијским везама. Ова реакција се одвија у присуству различитих додатака (пунила, омекшивача, активатора, умреживача, убрзивача и успоривача) који потпомажу формирање мреже. Умрежавање макромолекула каучука је тополошки критичан феномен, где се линеарни ланци трансформишу у тродимензионалну мрежу макромолекула.

При пројектовању еластомерних материјала, потребно је одабрати одговарајућу комбинацију прекурсора мреже, имајући у виду и структурне и технолошке аспекте. Посебно је важно сагледати својства еластомерних нано-композита у контексту надмолекулске структуре, која обухвата све прекурсоре мрежа, агрегате чађи (100–300 nm), као и пунила на бази рециклиране гуме и гуменог праха коришћене у овој дисертацији.

Добијени материјали су испитивани у погледу својстава релевантних за специфичне услове експлоатације, укључујући механичку стабилност и отпорност на старење. Оптимизација састава система са нано-пунилима захтева разматрање способности мешања компоненти, ефикасног умрежавања и лакоће вађења производа из калупа у реалним индустријским условима. Посебна пажња посвећена је формулацијама за пнеуматике са пунилима добијеним из рециклираних извора, уз истовремено уважавање еколошких критеријума и потребе за уштедом енергије.

Припремљено је **5 умрежавајућих система,** који су служили као референтни

системи, са варираним уделом SBR каучука (0, 20, 40, 60 и 80 phr), док је удео NR и BR каучука одржаван у сталном односу 1:1. Садржај пунила у њима је био 0 phr. Да би се процениo који систем показује најповољније механичке особине након умрежавања, у сваки од припремљених референтних система додавано CB пунило у количинама од 20, 40, 60, 80 и 100 phr. Након идентификације оптималног састава у погледу удела појединачних каучука у NR/BR/SBR смеши и пунила, вршена је даља модификација варирањем количине RR-а и RP-а у CB/RR i CB/RP пунило у односима 55/5, 50/10 и 40/20 phr. Помоћу реометарских кривих одређен је почетак умрежавања t_{s1}, оптимум умрежавања t_{c90} као и максимални и минимални торзиони моменти ((M_H и M_L) за све узорке. Након умрежавања, свим узорцима су одређена механичка својства пре и после термо-оксидативног (100ºC у току 168 сати) и радијационог старења (100-600 kGy, са брзином дозе од 10 kGy/h).

4.1.1. Испитивање Mooney вискозитета NR/BR/SBR умрежавајућих система

Испитивање Mooney вискозитета је најчешће коришћена метода која директно одражава својства обраде гумене смеше. Низак Mooney вискозитет је користан за добру дисперзију пунила, ниску потрошњу енергије и смањен ризик од оштећења опреме. Високе вредности за Mooney вискозитет указују на то да је такву гуму тешко обрађивати, док са друге стране ако је вредност прениска онда ће прекидна чврстоћа крајњег производа бити ниска па гума неће задовољити задате перформансе.

У табели 26 се налазе вредности за Mooney вискозитет испитиваних NR/BR/SBR композита.

Табела 26. Вредности Mooney вискозитета NR/BR/SBR умрежавајућих система.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Вискозитет (ML) (°M)
50/50/0	0	29,2
40/40/20	0	30,9
30/30//40	0	30,7
20/20/60	0	27,1
10/10/80	0	27,4

На основу вредности Mooney вискозности из табеле 26, уочава се да повећање садржаја SBR каучука у NR/BR/SBR умрежавајућем систему без присуства пунила доводи до постепеног смањења вискозности.

4.1.2. Карактеристике умрежавања NR/BR/SBR смеша

У табели 27 дате су карактеристике умрежавања NR/BR/SBR смеша.

На основу података из табеле 27, види се да код система код којих је мењан садржај SBR каучука без присуства пунила вредности за M_L и M_H опадају а вредности за t_{s1} и t_{C90} расту. Вредности за CRI опадају са повећањем садржаја SBR каучука у NR/BR умрежавајућем систему.

Табела 27. Карактеристике процеса умрежавања NR/BR/SBR смеша каучука.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	t_{s1} (min)	t_{C90} (min)	CRI (min^{-1})
50/50/0	0	0,73	8,45	8,13	13,01	20,49
40/40/20	0	0,74	7,71	11,24	17,74	15,38
30/30//40	0	0,68	6,99	12,85	20,45	13,16
20/20/60	0	0,56	6,36	14,30	22,99	11,51
10/10/80	0	0,49	5,79	15,91	25,88	10,03

4.1.3. Механичка својства NR/BR/SBR смеша

Механичка својства NR/BR/SBR смеша каучука дате су у табели 28.

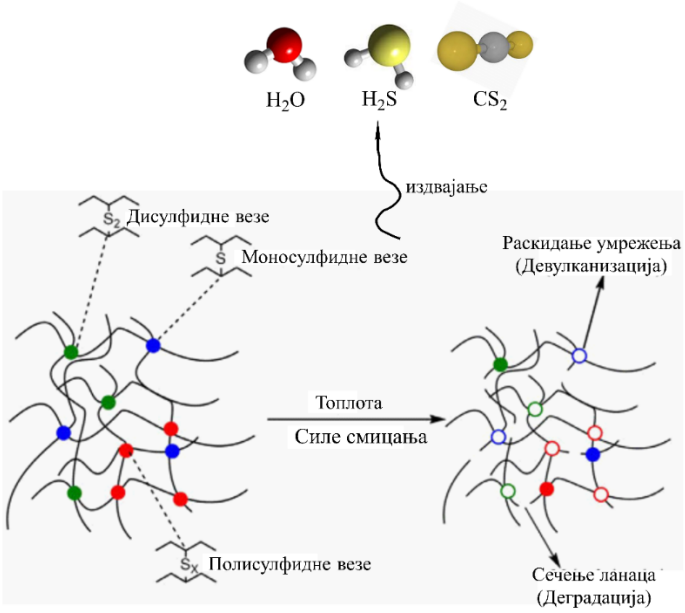
Табела 28. Механичка својства умрежених материјала на основу NR/BR/SBR смеша каучука.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Густина (g/cm^3)	Abrazija (mm^3)
50/50/0	0	0,77	1,54	4,14	581,20	36	0,95	213
40/40/20	0	0,95	2,17	1,99	261,00	36	0,95	274
30/30//40	0	0,78	-	1,73	264,80	35	0,96	378
20/20/60	0	0,72	1,64	1,57	270,13	35	0,96	422
10/10/80	0	0,67	-	1,36	236,80	33	0,97	551

На основу резултата из табеле 28 се може видети да са додатком SBR каучука у NR/BR смешу прекидна чврстоћа опада. Модул еластичности при 100 % и 300 % издужења у почетку расте са повећањем садржаја SBR каучука, при чему највише вредности показује смеша NR/BR/SBR са 20 phr SBR. Даље повећање удела SBR-а доводи до опадања модула. Вредности прекидног издужења такође расту са додатком SBR-а, али остају приближно двоструко ниже у односу на вредност коју постиже бинарна смеша NR/BR. Тврдоћа је код свих узорака готово иста осим код узорка који садржи 80 phr SBR каучука. Абразија са додатком SBR каучука рапидно расте у односу на узорак који не садржи SBR каучук. На основу анализе механичких својстава, као најоптималнији се издваја NR/BR/SBR композит са односом каучука 40/40/20 phr, јер његова механичка својства показују највећу сличност са вредностима референтног NR/BR система

4.1.4. Термо-оксидативно старење NR/BR/SBR смеша

Код еластомера умрежених сумпором, при условима повишене температуре долази до конверзије полисулфидних веза у моносулфидне. Реакција је праћена издвајањем нискомолекулских група као што су водоник-сулфид, сумпор-диоксид и угљен-дисулфид, што је приказано на слици 39.



Слика 39. Механизам деградације сумпором умрежених макромолекула.

Моносулфидне везе се под утицајем механичког напрезања раскидају, након чега реагују са суседним водониковим атомима, формирајући стабилне функционалне групе. Ове структурне промене могу се евидентирати мерењем физичко-механичких својстава или визуелном контролом готових производа. Поред оштећења услед термичке и хемијске деградације полимерне мреже, током експлоатације могу настати и механичка оштећења, што додатно утиче на перформансе и поузданост еластомерних компоненти.

У процесу старења еластомера јављају се два паралелна процеса. Први је чисто термичка разградња, која доводи до опадања густине умрежености услед цепања макромолекулских веза. Други је термо-оксидациона разградња, при којој оксидација ланаца макромолекула бива надмашена накнадним процесима умрежавања, што резултира порастом прекидне чврстоће и тврдоће материјала. Утврђено је да умрежавање у овом контексту настаје хемијским реакцијама које воде до попречног повезивања суседних макромолекула. Ове реакције се одвијају између слободних радикала - настају услед ланчаног цепања и одвајања водоникових атома, или путем интеракције са кисеоником и озоном. Најреактивнија места за напад кисеоника код засићених каучука су терцијарни водоникови атоми, док су код незасићених каучука то метиленске групе у α-положају у односу на двоструку везу.

У табели 29 дате су вредности механичких особина испитиваних смеша након термо-оксидативног старења на 100°C након 168h.

Табела 29. Механичка својства NR/BR/SBR смеша каучука након старења на 100°C после 168h.

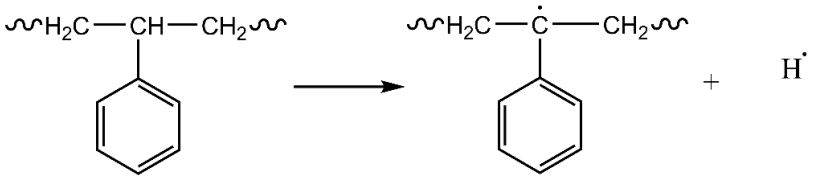
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Abrazija (mm^3)
50/50/0	0	1,26	102,27	41	377
40/40/20	0	1,11	84,67	40	320
30/30//40	0	1,20	100,53	40	333
20/20/60	0	1,25	109,87	40	277
10/10/80	0	1,33	133,33	40	422

Након старења, вредности за прекидну чврстоћу и прекидно издужење опадају у односу на узорке који нису подвргнути старењу док тврдоћа расте. Абразија је већа код NR/BR/SBR композите где је однос појединачних каучука био 50/50/0 и 40/40/20 phr док је код осталих испитиваних композита мања у односу на композите који нису били подвргнути старењу.

4.1.4. Радијационо старење NR/BR/SBR смеша

Високоенергетска зрачења доводе до процеса јонизације и ексцитације у молекулима полимера. Формиране врсте богате енергијом могу да учествују у реакцијама дисоцијације, апстракције и адиције, које доводе до хемијских промена у правцу стабилности. Зрачење нормално утиче на полимере на два основна начина, оба настају ексцитацијом или јонизацијом атома. Два конкурентна механизма јављају се при излагању полимерних материјала јонизујућем зрачењу: цепање ланаца и унакрсно повезивање молекула. Цепање подразумева насумично кидање ковалентних веза дуж макромолекулског ланца, што доводи до смањења молекулске масе полимера, могућег ослобађања гасовитих продуката ниске молекулске масе и формирања незасићених веза. Насупрот томе, унакрсно повезивање доводи до формирања тродимензионалне мреже, што обично резултира повећањем прекидне чврстоће, али и смањењем издужења и повећаном кртошћу полимера са порастом дозе зрачења.

SBR каучук је познат као полимер који се може умрежити при зрачењу и у свом сировом облику представља аморфни и хомогени полимерни материјал. Терцијарно супституисани атом угљеника у главном ланцу макромолекула представља најосјетљивији атом угљеника и при зрачењу долази до раскидања ове везе, што доводи до формирања атома водоника и радикала бензилног типа [138]:



Формирани бензил радикал, настао раскидањем C-H везе у близини фенил прстена стиренске јединице, подлеже резонантној стабилизацији делокализацијом

неспареног електрона по ароматичном систему. Та стабилизација значајно умањује реактивност радикала, али истовремено продужава његов полуживот, што повећава вероватноћу његовог учешћа у контролисаним реакцијама унакрсног повезивања. При судару са другим радикалима или реактивним центрима у полимерној матрици, бензил радикал може формирати стабилне ковалентне везе – попречне везе – између макромолекула [139].

Овај ефекат стабилизације има практичне последице на механичка својства зрачењем обрађених материјала. Наиме, уочена релативна константност прекидне чврстоће у интервалу дозе од 100 до 300 kGy приписује се управо деловању резонантне стабилизације и заштитној улози фенил група, које апсорбују енергију зрачења и смањују учесталост неконтролисаног цепања ланаца. Тако стиренске јединице делују као унутрашњи стабилизатори, доприносећи очувању интегритета полимерне мреже при порасту дозе зрачења.

Природна гума се убраја у групу полимера подложних радијационом умрежавању, пре свега због присуства реактивних двоструких веза у њеним основним *cis*-1,4-полиизопрен јединицама. Ове двоструке везе омогућавају настанак слободних радикала под дејством јонизујућег зрачења, што покреће механизам унакрсног повезивања макромолекула. Као резултат, природна гума пролази кроз трансформацију из термопластичне у термосетску форму, добијајући побољшану термичку стабилност, отпорност на хабање и смањену растворљивост у органским растварачима.

Будући да радијациона отпорност представља способност полимера да након излагања γ–зрачењу задржи своја почетна хемијска и физичка својства, макроструктуру и микроструктуру, тј. да не дође до умрежавања и/или деградације, онда се на основу података из табеле 30, може видети да су вредности за прекидну чврстоћу у односу на неозрачене узорке (табела 28) врло сличне када су испитивани материјали изложени дози зрачења од 200 kGy. Исто важи и за вредности за прекидно издужење. Наравно, тврдоћа након зрачења расте и вредности се не мењају значајно са дозом зрачења.

Табела 30. Механичка својства NR/BR/SBR смеше каучука након γ–зрачења.

Доза зрачења											
		100 kGy					**200 kGy**				
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
50/50/0	0	0,78	1,64	1,87	347,20	40	0,79	1,60	2,06	377,20	40
40/40/20	0	0,88	0.00	2,08	249,80	41	0,90	0,00	1,76	244,20	41
30/30/40	0	0,95	0.00	1,92	237,20	40	0,88	0,00	1,72	217,20	41
20/20/60	0	0,89	0.00	1,85	221,00	40	0,86	0,00	1,62	203,00	40
10/10/80	0	0,66	1,71	1,75	303,40	36	0,68	0,00	1,59	267,00	36
		300 kGy					**400 kGy**				
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
50/50/0	0	0,82	1,82	1,86	308,20	41	0,80	1,88	1,92	300,60	41
40/40/20	0	0,88	2,17	2,08	287,60	41	0,82	0,00	1,48	218,80	41
30/30/40	0	0,87	0,00	2,05	270,00	41	0,90	0,00	1,58	196,00	42
20/20/60	0	0,78	0,00	1,66	221,80	41	0,84	0,00	1,56	206,60	42
10/10/80	0	0,82	0,00	1,58	211,00	40	0,85	0,00	1,77	223,40	40
		500 kGy					**600 kGy**				
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
50/50/0	0	0,82	1,78	2.10	341,60	41	0,88	0,00	1,61	234,20	42
40/40/20	0	0,86	0,00	1.92	208,80	42	0,88	0,00	1,50	195,60	43
30/30/40	0	0,86	0,00	1.88	243,60	43	0,96	0,00	1,55	174,20	43
20/20/60	0	0,87	0,00	1.82	239,40	43	0,84	0,00	1,69	209,60	43
10/10/80	0	0,76	0,00	1.68	267,20	41	0,80	0,00	1,47	220,80	42

4.2. Испитивање и оптимизација NR/BR/SBR/CB композита

С обзиром да се као најоптималнији однос каучука у смеши без пунила показао материјал код којег је однос појединачних каучука био 40/40/20 phr, даља оптимизација се састојала у томе да се одреди који је оптималан однос CB пунила за дати однос каучука. Због тога је у тај систем NR/BR/SBR каучука додавано CB пунило у износу од 20, 40, 60, 80 и 100 phr да би се проценило који систем је најоптималнији после умрежавања, у погледу механичких особина, прекидне чврстоће и абразије.

4.2.1. Испитивање Mooney вискозитета NR/BR/SBR/CB умрежавајућих система

Тестирање вискозитета по Mooney-ју је најчешће коришћена метода која директно одражава процесне особине гумене мешавине. Низак Mooney вискозитет је користан за добру дисперзију пунила, ниску потрошњу енергије и смањен ризик од оштећења опреме.

У табели 31 се налазе вредности за Mooney вискозитет испитиваних NR/BR/SBR/CB нано-композита.

Табела 31. Вредности Mooney вискозитета NR/BR/SBR/CB умрежавајућих система.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Вискозитет (ML) (°M)
40/40/20	20	35,7
40/40/20	40	50,9
40/40/20	60	75,6
40/40/20	80	104,6
40/40/20	100	23,0

На основу вредности за Mooney вискозитет, из табеле 31, приметно је да са повећањем садржаја CB пунила у NR/BR/SBR умрежавајућем систему вредности расту до узорка који садржи 80 phr пунила а затим нагло пада.

4.2.2. Карактеристике умрежавања NR/BR/SBR/CB композита

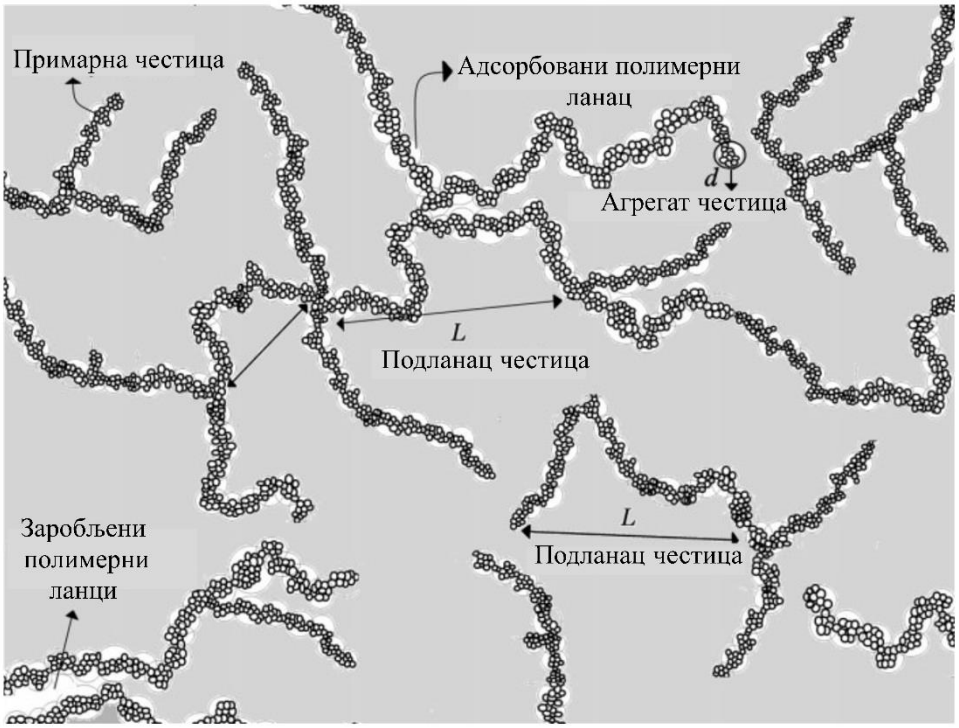
У табели 32 дате су карактеристике умрежавања NR/BR/SBR/CB композита.

Табела 32. Карактеристике процеса умрежавања NR/BR/SBR композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	t_{s1} (min)	t_{C90} (min)	CRI (min^{-1})
40/40/20	20	1,05	10,78	7,49	13,07	17,92
40/40/20	40	1,68	14,86	7,18	13,55	15,70
40/40/20	60	2,83	19,51	5,77	12,06	15,90
40/40/20	80	4,78	22,64	3,30	9,06	17,36
40/40/20	100	9,72	28,68	3,77	12,81	11,06

Са додатком пунила у полимерну матрицу вредности за M_L и M_H расту док вредности за t_{s1} и t_{C90} опадају. Вредност минималног обртног момента M_L, односно отпора који систем за умрежавање пружа ротору реометра, одређује сигурност обраде система за умрежавање на датој температури. Са повећањем садржаја пунила, вредности за M_L се повећавају, чиме се спречава прерано умрежавање („безбедност обраде“) система добијених из различитих мрежних прекурсора.

Повећање вредности за M_H код умрежавајућих система на бази NR/BR/SBR смеша ојачаних нано-честицама пунила су резултат смањене покретљивости макромолекула каучука, услед јаких интеракција функционалних група из макромолекула са функционалним групама које се налазе на површини пунила. Смањена покретљивост макромолекула у „кори“ између честица пунила доводи до смањења растојања између при чему настаје „мрежа пунила“ у еластомерној матрици. У високо пуњеним системима, ланци честица пунила се преклапају и формирају мреже пунила, које настају због директних контаката пунила и преклапања тврдог адсорбованог полимерног омотача на пунилу (слика 40) [140]. CRI вредности, се мењају сходно променама вредности за t_{s1} и t_{C90}, час опадају час расту.



Слика 40. Дефиниција структуре пунила. Агрегати су означени са d, карактеристична дужина ланаца честица означена са L. Бела и сива зона представљају адсорбоване и слободне полимере, респективно [140].

Системи све брже умрежавају са порастом садржаја чађи у полимерној матрици. Скраћења времена почетка умрежавања указују да се "период разливања" смеше скраћује. То се може објаснити тиме да са повећањем садржаја пунила у NR/BR/SBR смешама на површини честица пунила се у већој мери не апсорбују убрзивачи већ долази до деактивације апсорпционих центара услед чега се смањују вредности за t_{s1} [141].

4.2.3. Механичке својства NR/BR/SBR/CB композита

На основу резултата из табеле 33 се може видети да са додатком пунила у NR/BR/SBR смешу модули 100% и 300% константно расту док прекидна чврстоћа расте до узорка који садржи 60 phr пунила а затим опада.

Табела 33. Механичка својства NR/BR/SBR/CB композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Густина (g/cm^3)	Абразија (mm^3)
40/40/20	20	1,14	3,50	6,12	421,60	45	1,02	98
40/40/20	40	1,77	6,43	12,77	454,93	54	1,07	75
40/40/20	60	2,49	9,74	18,02	495,33	64	1,12	79
40/40/20	80	3,80	14,24	17,93	380,93	72	1,16	91
40/40/20	100	4,88	-	14,67	288,00	79	1,19	103

Механичка својства као што су тврдоћа, модули, прекидна чврстоћа, отпорност на хабање итд. се додатком пунила мењају. Генерално, додавање CB у полимерну матрицу доводи до стварања јаких веза између еластомерних ланаца и честица пунила за ојачавање. На модуле умрежених материјала ојачаних CB пунилом утиче природа полимера, хидродинамички ефекат CB пунила, додатно умрежавање узроковано интеракцијом и везивањем пунило-еластомер, као и интеракције између агрегата CB пунила. На ојачање умрежених материјала утичу:

- величина честица или специфична површина, која заједно са садржајем пунила одређује ефективну контактну површину између пунила и полимерне матрице;
- структура или степен неправилности честице пунила која утиче на покретљивост макромолекуларног ланца еластомера током деформација и
- површинска активност честице пунила која утиче на интеракцију пунило-пунило и пунило-полимер.

Активност пунила се практично процењује праћењем одређених механичких карактеристика умреженог материјала у функцији количине додатог пунила. При мањим концентрацијама пунила, честице пунила су довољно одвојене једна од друге да је свака прекривена слојем гуме. Постепеним повећањем концентрације пунила, дистрибуција честица се постепено мења. Више нису равномерно прекривене слојем гуме, а у гуми има места са већом и нижом концентрацијом пунила, што доводи до пропадања механичких својства умреженог материјала. Повећањем концентрације пунила долази до директног контакта између појединачних честица пунила. Када се

постигне одређена концентрација, пунило формира своју просторну мрежу. На површини честице пунила појављује се адсорпциони слој полимера, који је мање покретљив од невезаног полимера. У случају када је интеракција између пунила и полимера слабија, стварају се адсорпциони слојеви или се развија мрежа пунила.

Вредности за прекидно издужење додатком CB пунила у NR/BR/SBR/CB смешу расту до узорка који садржи 60 phr пунила а затим опадају. Тврдоћа код свих узорака расте као и густина са додатком пунила у полимерну матрицу. Абразија са додатком пунила опада до узорка који садржи 80 phr пунила.

На основу механичких својстава испитиваних узорака може се закључити да узорак који садржи 60 phr CB пунила има најоптималнија механичка својства.

4.2.4. Термо-оксидативно старење NR/BR/SBR/CB композита

Испитивањем убрзаног старења под утицајем топлоте и атмосфере оцењује се постојаност умрежених материјала. Термичка оксидација, односно постојаност појединих каучука, зависи од састава и структуре молекула, што одређује реактивност каучука према дејству кисеоника. То значи да незасићени главни ланац макромолекула реагује са молекулским кисеоником, другим речима оксидациони процес ће се лакше одвијати.

У табели 34 дате су вредности механичких особина испитиваних композита након термо-оксидативног старења на 100°C након 168h.

Табела 34. Механичка својства NR/BR/SBR композита после старења на 100°C након 168h.

NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Abrazija (mm^3)
40/40/20	20	2,27	97,73	51	250
40/40/20	40	6,22	130,93	63	210
40/40/20	60	7,78	88,80	76	212
40/40/20	80	7,77	67,40	84	228
40/40/20	100	8,13	50,93	89	290

Након старења вредности за механичка својства се мењају у смислу да прекидна чврстоћа и прекидно издужење опадају у односу на узорке који нису подвргнути старењу а да тврдоћа расте. Абразија је већа око 2 до 3 пута у односу на композите који нису били подвргнути старењу.

Прекидна чврстоћа се смањује а промене су веће што је процес старења дужи. Смањење вредности за прекидно издужење се објашњава процесом разградње умрежених материјала, односно смањењем молекулске масе полимера због кидања основних ланаца, чиме се еластичност материјала смањује. Тврдоћа гуме током процеса старења расте. Једна од последица старења је да долази до структурних промена у самом умреженом материјалу, тј. до раскидања ланаца макромолекула и умрежавања.

4.2.4. Радијационо старење NR/BR/SBR/CB композита

Услед зрачења полимера, а због њихове велике молекулске масе, већ релативно ниске дозе могу проузроковати битне промене, као што су циклизација, изомеризација, оксидација, стварање гасовитих производа, промене у засићењу ланца и др.

Прекидна чврстоћа NR/BR/SBR/CB композита са порастом дозе зрачења и садржаја пунила генерално опада. Пад вредности за прекидно издужење за NR/BR/SBR/CB композите изложене различитим дозама зрачења објашњава се додатних повезивањем између пуниоца и ланаца макромолекула због великог броја слободних радикала насталих под утицајем зрачења. Дакле, повећање радикалне рекомбинације ће највероватније генерисати јаку хемијску везу са повећањем дозе зрачења. Тврдоћа очекивано расте како са порастом садржаја пунила тако и са повећањем дозе зрачења [142].

У табели 35 су дата механичка својства NR/BR/SBR композита након γ–зрачења.

Табела 35. Механичка својства NR/BR/SBR композита након γ–зрачења.

Доза зрачења											
		100 kGy					**200 kGy**				
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
40/40/20	20	1,15	3,73	4,66	339,20	47	1,14	3,90	4,86	311,20	48
40/40/20	40	1,96	7,60	14,46	444,80	57	2,00	7,76	10,88	342,80	58
40/40/20	60	3,00	11,42	16,77	405,20	67	3,18	12,18	16,18	391,60	69
40/40/20	80	4,70	0,00	16,78	292,40	76	4,97	0,00	15,78	273,00	76
40/40/20	100	8,93	0,00	20,11	232,40	85	6,16	0,00	13,58	226,00	85
		300 kGy					**400 kGy**				
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
40/40/20	20	1,25	4,22	6,03	376,80	49	1,32	0,00	4,00	274,40	48
40/40/20	40	1,98	7,92	12,00	405,00	58	2,06	7,93	10,43	369,60	58
40/40/20	60	3,36	12,61	15,63	322,20	68	3,34	12,57	13,12	312,80	68
40/40/20	80	4,86	0,00	15,76	282,00	76	5,65	0,00	14,54	230,80	77
40/40/20	100	6,98	0,00	13,28	203,20	84	7,26	0,00	12,54	164,40	83
		500 kGy					**600 kGy**				
NR/BR/SBR (phr)	CB (phr)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Модул 100% (MPa)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
40/40/20	20	1,38	0,00	4,42	282,60	50	1,38	0,00	4,03	258,80	52
40/40/20	40	2,14	8,60	10,04	339,00	59	2,40	5,62	8,82	290,80	60
40/40/20	60	3,84	13,92	15,07	326,00	68	3,94	14,27	13,97	295,60	72
40/40/20	80	6,02	0,00	14,62	220,00	77	6,40	0,00	12,79	186,40	78
40/40/20	100	7,40	0,00	8,85	120,80	85	0,00	0,00	5,86	68,00	86

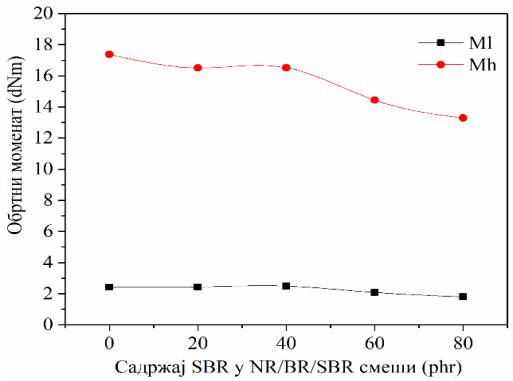
4.3. Утицај удела SBR каучука на својства NR/BR/SBR/CB композита

Ради потврде тврдње да композит са саставом NR/BR/SBR/CB = 40/40/20/60 phr испољава најповољнија механичка својства, додатно је испитиван утицај варијабилног удела SBR-а на укупна својства композита. При томе је однос NR и BR каучука одржаван константним (1:1), док је садржај SBR-а вариран у интервалу од 0 до 80 phr. Садржај чађи (CB) је у свим узорцима био фиксиран на 60 phr. Подаци добијени овим мерењима представљени су у табели 24.

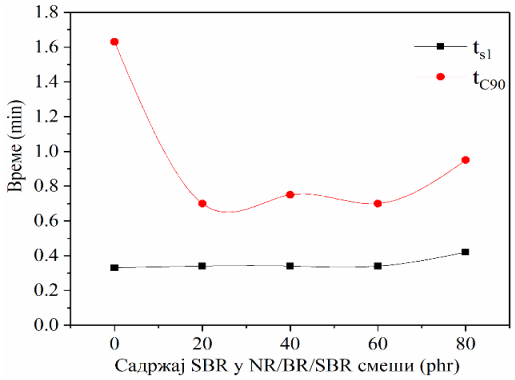
4.3.1. Карактеристике умрежавања композита

Карактеристике умрежавања композита на бази NR/BR/SBR/CB бленди каучука са 60 phr чађи су одређене на 150°C на реометру уз оптимално време умрежавања, t_{c90}.

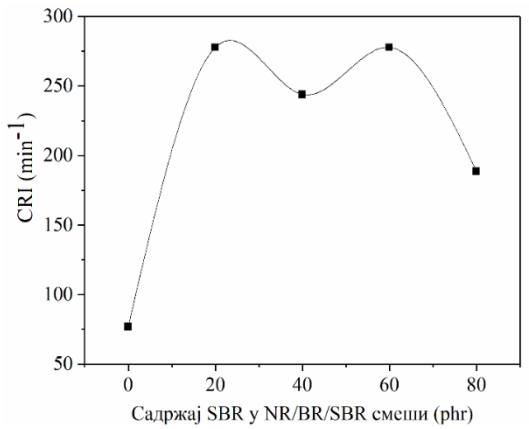
На слици 41 приказане су карактеристике умрежавања NR/BR/SBR/CB композита. Са порастом садржаја SBR-а у композитима, вредност M_L континуирано опада, што указује на смањење иницијалне вискозности смеше. Вредност M_H остаје приближно константна до узорка са 40 phr SBR-а, након чега долази до благог смањења, што може указивати на мање ефикасно умрежавање (слика 41а). Време t_{c90} се смањује до узорка са 20 phr SBR-а, након чега се стабилизује, док вредност t_{s1} остаје скоро непромењена све до 60 phr SBR-а (слика 41б). Слика 41в приказује утицај садржаја SBR-а на вредност CRI у NR/BR/SBR/CB композитима са 60 phr чађи. Вредност CRI расте са повећањем садржаја SBR-а до 20 phr, што указује на убрзано умрежавање, након чега опада, што може бити последица смањене реактивности смеше или промене у морфологији система.



а)



б)

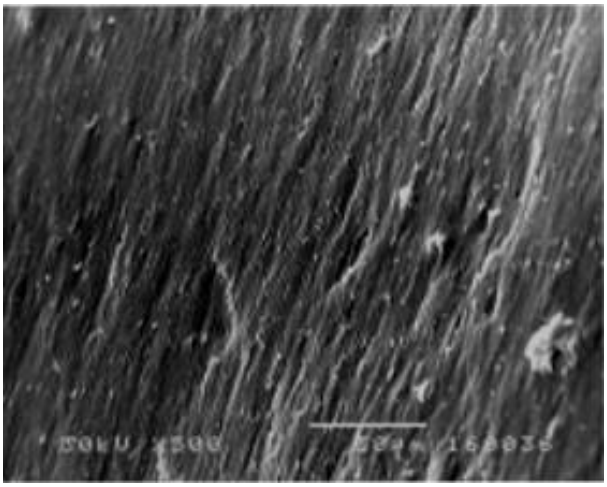


в)

Слика 41. Карактеристике умрежавања композита на бази NR/BR/SBR/CB бленди каучука са 60 phr чађи: а) минимални обртни момент (M_L) и максимални обртни моменат (M_H), b) оптимално време умрежавања (t_{c90}) и време почетка умрежавања (t_{s1}) и с) индекс брзине умрежавања (CRI).

4.3.2. Морфологија композита

Површина лома композита на бази NR/BR/SBR/CB (40/40/20/60) бленди каучука је приказана на слици 42.



Слика 42. SEM микрографија композита на бази NR/BR/SBR/CB (40/40/20/60) бленди каучука при увећању од 500×.

SEM микрографија показује присуство шупљина као резултат лошег преноса

напрезања између еластомерних ланаца и CB пунила. Низак поларитет гумене матрице и висока површинска енергија CB резултира лошом компатибилношћу и слабијим контактом између матрице и пунила [143] што се одразило и на слабија механичка својства композитне смеше додатком SBR каучука.

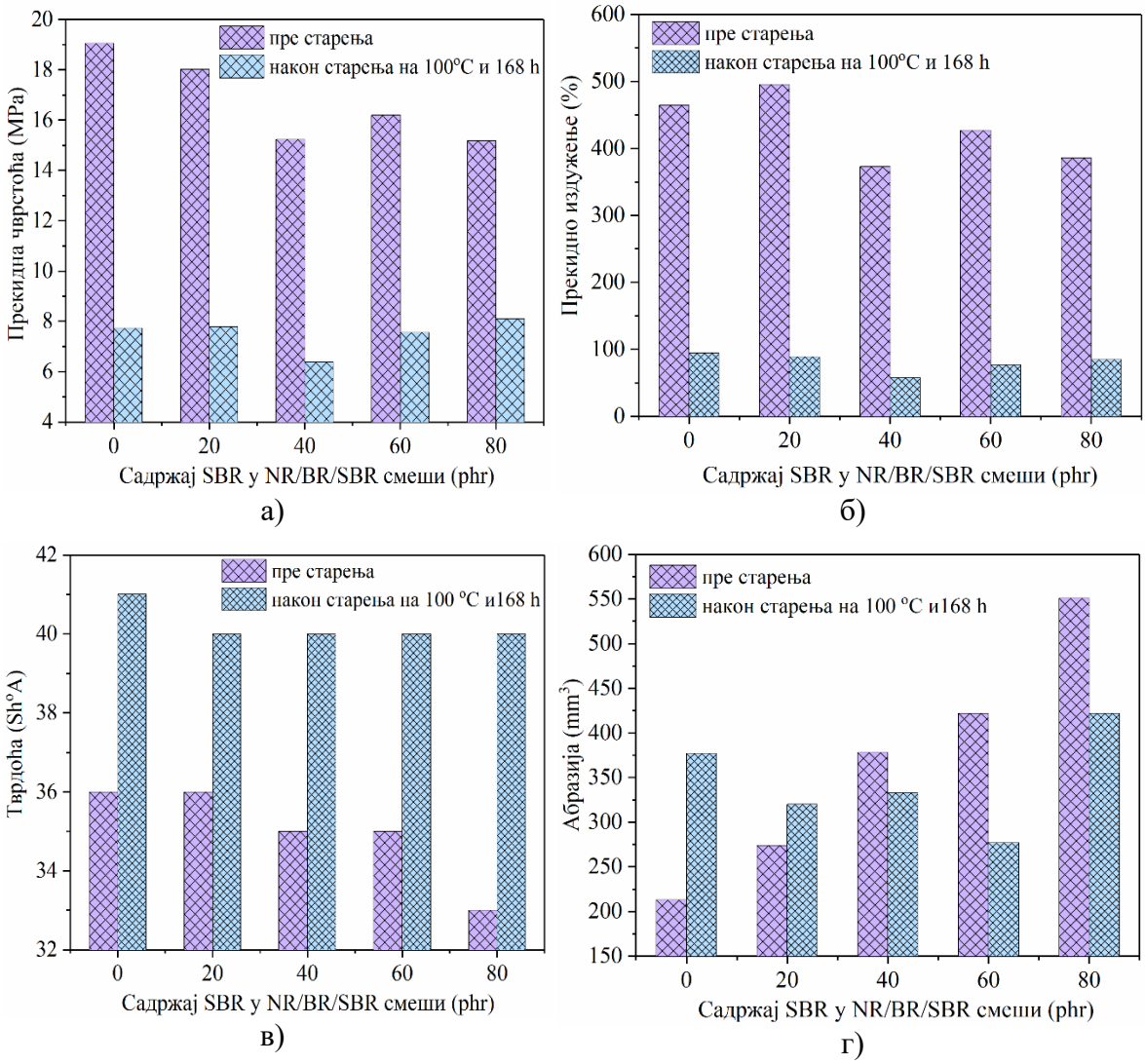
4.3.3. Механичка својства композита

Утицај садржаја SBR каучука на механичка својства (прекидна чврстоћа, прекидно издужење, тврдоћу и отпорност на абразију) композита на бази NR/BR/SBR/CB композита са 60 phr чађи приказан је на слици 43а-в.

Прекидна чврстоћа и прекидно издужење показују типично понашање неојачаног композита на бази каучука. SBR каучук не побољшава вредности прекидне чврстоће и издужења. Међутим, побољшање вредности прекидног издужења се јавља када се три каучука заједно умешавају [144]. Вредности прекидне чврстоће се постепено смањују са повећањем садржаја SBR-а до 40 phr у NR/BR/SBR композитима са 60 phr чађи а затим расту (слика 43а). Композит на бази NR/BR/SBR (30/30/40) бленди каучука са 60 phr чађи има најниже вредности прекидне чврстоће. NR је врста полимера који садржи *cis*-1,4-полиизопрен и *trans*-1,4-полиизопрен, и *trans*-тип има слабија механичка својства у поређењу са *cis*-типом, па смањује својства затезања када се NR замени са SBR у тернарним мешавинама [145]. Вредност прекидног издужења за NR/BR/SBR/CB композите са 60 phr чађи на бази бленди каучука додатком SBR каучука расте и достиже максимум при садржају SBR каучука од 20 phr (слика 43б).

Слика 43г показује утицај садржаја SBR каучука на отпорност према абразији NR/BR/SBR/CB композита на бази бленди каучука. Може се видети да се вредности абразије повећавају са повећањем садржаја SBR-а у NR/BR/SBR блендама каучука са 60 phr чађи. SBR је кополимер бутадиена и стирена, и делује као тежи блок за повећање степена губитка услед абразије у гуменој смеши и зато слаба отпорност на хабање гумених мешавина може бити уочена (слика 43г). Додатак мале количине SBR каучука, смањује хомогеност мешавине NR/BR каучука [146] што може довести до смањења вредности механичких својстава финалног композитног материјала.

Узорак са већим садржајем SBR има ниже вредности затезних својстава.



Слика 43. Механичка својства материјала на бази NR/BR/SBR/CB бленди качука са 60 phr чађи пре и после старења.

4.3.4. Термо-оксидативно старење композита

Процес старења је дефинисан скупом неповратних физичко-хемијских промена у посматраном материјалу. Током процеса старења гуме механичка својства постају лошија, због варијација у примарној структури полимера. Коначна својства умрежених материјала веома зависе од структура унакрсних веза која се значајно мења са старењем [147].

Слике 43а–г показују утицај садржаја SBR каучука на механичка својства NR/BR/SBR композита на бази бленди каучука са 60 phr чађи након термо-оксидативног старења. После термо-оксидативног старења на 100 °C током 168 часова, уочено је да вредност прекидне чврстоће NR/BR/SBR/CB композита (са 60 phr чађи) опада до композиције са саставом 30/30/40, након чега показује тенденцију раста са даљим повећањем удела SBR-а. Истовремено, вредности прекидног издужења, тврдоће и отпорности на хабање ових композита опадају са порастом садржаја SBR-а, што се може приписати повећаном степену накнадног умрежавања услед старења [148]. Након изложености повишеној температури, долази до повећања чврстоће материјала, али и до губитка еластичности ланаца, што резултира крућим и мање растезљивим понашањем.

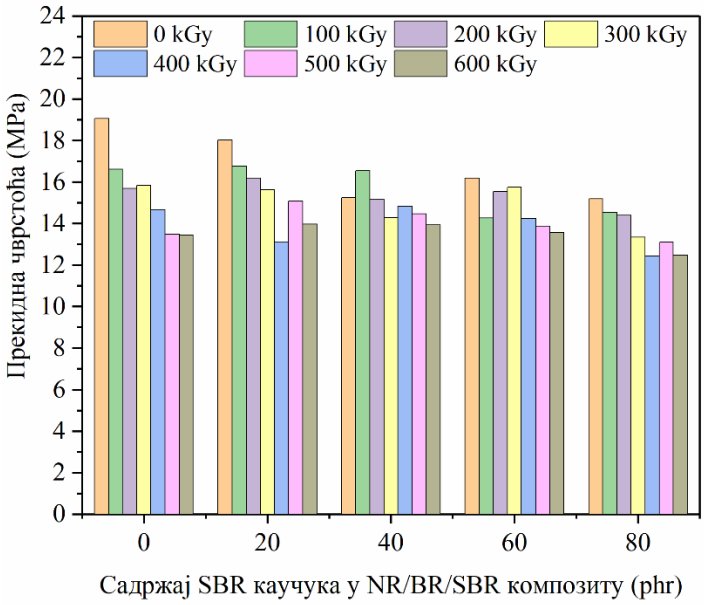
4.3.5. Радијационо старење композита

Слике 44-46 показују утицај садржаја SBR каучука на механичка својства NR/BR/SBR композита на бази бленди каучука са 60 phr чађи након радијационог старења.

Са слике 44 се може видети да са порастом дозе зрачења, прекидна чврстоћа опада код свих испитиваних NR/BR/SBR композита ојачаних са 60 phr чађи осим код узорака који садрже 40 и 60 phr SBR каучука у композиту када прекидна чврстоћа расте у случају зрачења са дозом од 100 kGy и дозама од 200 и 300 kGy. При зрачењу полимерних материјала, као што су гуме, процеси умрежавања и деградације који су изазвани радијацијом се одвијају симултано, али различитим брзинама. Сходно томе, добијени подаци за NR/BR/SBR композит где је удео SBR каучука био 30 phr казују да је процес умрежавања био доминантан за дозу од 100 kGy да би при већим дозама зрачења доминантан процес био деградација односно кидање макромолекулских ланаца при чему вредности за прекидну чврстоћу опадају. То исто важи и за композит где је садржај SBR каучука био 40 phr за дозе од 200 и 300 kGy када су вредности за прекидну веће него вредност коју показује неозрачени композит.

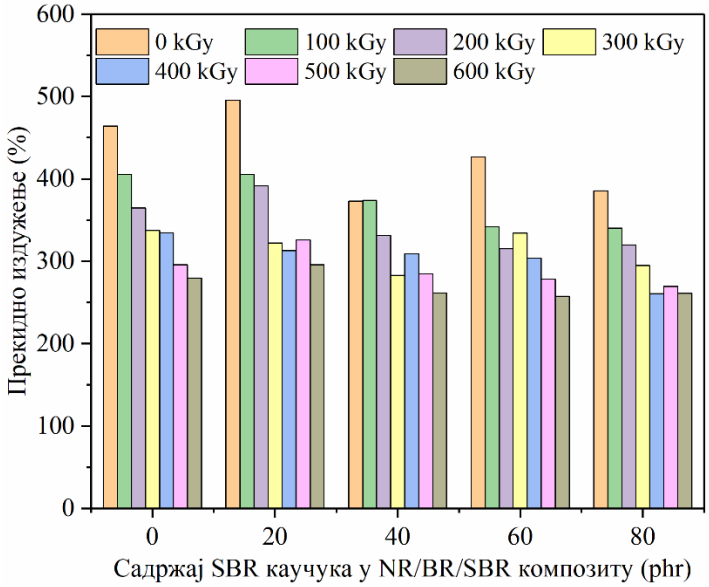
Са повећањем дозе зрачења, уочено је постепено смањење прекидне чврстоће NR/BR/SBR композита. Ова појава може се објаснити постепеним повећањем густине

умрежавања, што доводи до раста броја молекулских ланаца који активно учествују у преносу затезног напрезања. Међутим, при вишим нивоима умрежености, материјал губи способност пластичне деформације, а енергија се не дисипира еластично већ се концентрише у зонама локалног напрезања, што доводи до преурањеног лома и смањења укупне механичке чврстоће [149].

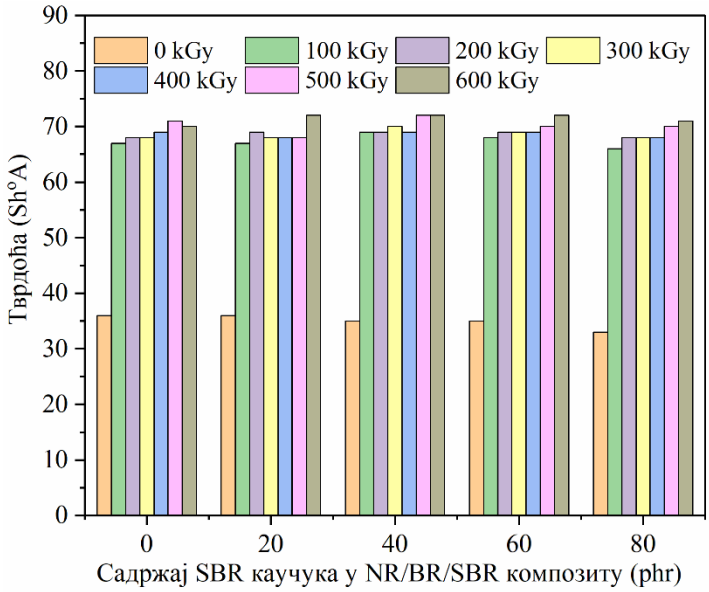


Слика 44. Прекидна чврстоћа NR/BR/SBR/CB композита са 60 phr чађи пре и након γ–зрачења.

Како је приказано на слици 45, прекидно издужење NR/BR/SBR/CB композита са 60 phr чађи показује континуирану тенденцију опадања са порастом дозе зрачења. Ово смањење је резултат повећане густине умрежавања, што доводи до ограничене покретљивости макромолекулских ланаца и смањења способности материјала да се деформише пре лома. Истовремено, тврдоћа узорака (слика 46) нагло расте већ при првој озрачености дозом од 100 kGy, након чега се стабилизује и не показује значајне промене при даљем повећању дозе. Ово указује да је максимални степен умрежавања постигнут већ у раној фази зрачења, након чега систем достиже механичку засићеност у погледу тврдоће.



Слика 45. Прекидно издужење NR/BR/SBR/CB композита са 60 phr чађи пре и након γ–зрачења.



Слика 46. Прекидно издужење NR/BR/SBR/CB композита са 60 phr чађи пре и након γ–зрачења.

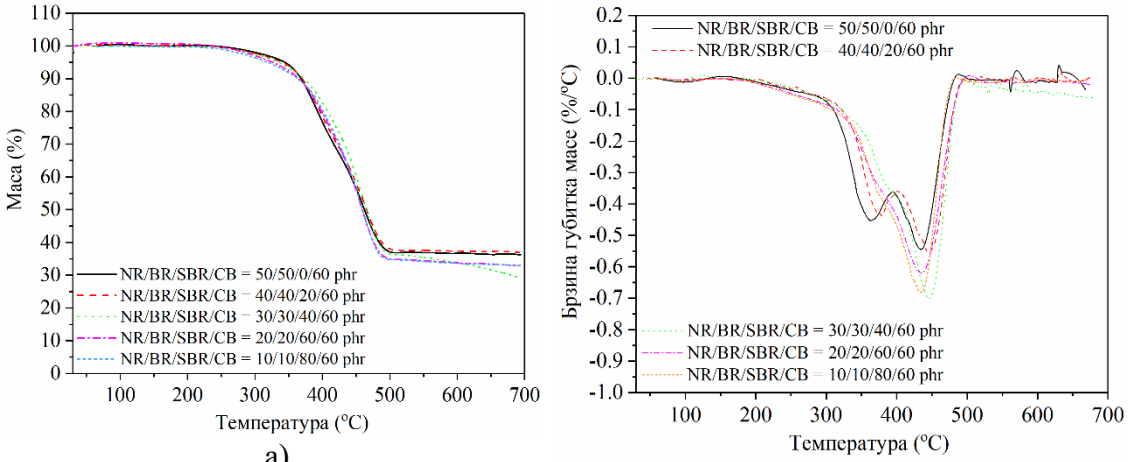
4.3.6. Термичка стабилност композита

Основни недостатак еластомера је ограничена отпорност на високе температуре. При излагању повишеним температурама или топлом ваздуху долази до значајних промена у физичким и хемијским својствима, што може довести до деградације материјала и смањења његових функционалних перформанси. Промене које настају услед дејства високих температура могу се сврстати у три главне категорије: (1) накнадно умрежавање, које доводи до повећања густине мреже и чврстоће еластомера; (2) цепање ланаца, што резултира скраћивањем макромолекуларних ланаца, смањењем средње молекулске масе и омекшавањем материјала; и (3) хемијске модификације унутар полимерног ланца, попут формирања поларних или других функционалних група.

Деградација полимерне мреже се може десити услед термичких или оксидативних ефеката. Са повећањем температуре молекули апсорбују енергију што проузрокује ракидање ковалентних веза и доводи до деградације материјала. Незасићене везе у полимерном ланцу чине каучуке склоним топлотној разградњи зато што је енергија потребна да се раскине двострука C=C веза и формира активни радикал релативно мала. Еластомери умрежени пероксидима имају бољу отпорност на загревање у поређењу са сумпорно умреженим еластомерима. Оксидативно старење еластомера се најчешће одвија преко реакције стварања слободних радикала. Ова реакција је иницирана било којим обликом енергије као што је топлота, механичка енергија или зрачење, при чему се раскидају ковалентне везе дуж основног ланца полимера или бочних ланаца и настају нестабилни радикали. Нестабилни радикали реагују са кисеоником градећи перокси радикале. Енергија ковалентне C-H везе је мања него O-H везе, па перокси радикал тежи да екстрахује водоников атом из полимерног ланца формирајући хидро пероксид. Веза O-O је толико слаба да се лако раскида на два радикала: алкокси ($RO^{\bullet}$) и хидрокси ($HO^{\bullet}$) радикал што доводи до тога да процес постаје аутокатализован. Изнад температуре остакљивања, еластомери подлежу процесу оксидације брже него у стакластом стању захваљујући већој брзини дифузије кисеоника [42].

Термичка стабилност је једна од најважнијих карактеристика за широк спектар примена еластомера. На високим температурама, ланци полимерне мреже се могу цепати и реаговати једни са другима што доводи до промене својства материјала. Термичка стабилност се може дефинисати као горња радна температура, при којој не долази до нежељених губитака механичких својстава. Без присуства адитива, може доћи до значајног погоршања својстава на много нижим температурама од оних при којима механички долази до цепања ланаца. Реакције укључене у деградацију доводе до промена оптичких и физичких својстава поредећи их са онима пре излагања високој температури.

Слика 47 приказује термичку деградацију NR/BR/SBR композита на бази бленди каучука са 60 phr чађи. DTG подаци о максималним вредностима пикова и губитку масе на различитим температурама сумирани су у табели 36. Термичка деградација NR/BR/SBR композита на бази бленди каучука са 60 phr чађи (слика 47а и табела 36) се одвија у два корака: први корак деградације је испаравање уља за прераду или било које друге компоненте ниске тачке кључања (200-400°C) са губитком масе од 14,3-11,7% [150].



а) б)

Слика 47. TGA (а) і DTG (б) криве NR/BR/SBR композита са 60 phr чађи у зависности од промене садржаја SBR каучука.

Други корак термичке разградње испитиваних композита манифестује се у

температурном интервалу од 400 до 500 °C. На основу DTG термограма (слика 47б), уочено је преклапање врхова код свих узорака, што се може приписати процесу ко-вулканизације [151]. Присутна су два врха мањег интензитета у опсезима 373,6–387,9 °C и 433,8–446,4 °C, који одговарају деградационим процесима различитих полимерних компоненти. Други пик се повезује са разградњом NR компоненте, праћеном губитком масе у распону од 44,4% до 53,2%. Са повећањем удела SBR каучука, ова два DTG пика се све више стапају у један проширени сигнал, што указује на преклапајућу или синергетску разградњу. Уједно, температура другог корака деградације помера се ка вишим вредностима, како је приказано на слици 47б и у табели 37, са повећањем садржаја SBR каучука. Производи разградње такође одражавају разлике у структури полимера: за NR доминирају изопрен и дипентен, док се код SBR-а јављају 4-винилциклохексен, стирен и метилбензол [152].

Са повећањем удела SBR каучука у NR/BR/SBR/CB композитима, уочава се смањење вредности температуре при којој долази до 5% губитка масе ($T_{5\%}$), у поређењу са композитом без SBR-а. Ова појава указује на смањење почетне термичке стабилности система, што се може приписати мањој термичкој отпорности SBR-а у односу на NR и BR.

Табела 36. Резултати анализе термичке стабилности NR/BR/SBR композита са 60 phr чађи у зависности од промене садржаја SBR каучука.

Композит NR/BR/SBR/CB (phr)	Температурни интервал (°C)	Вредност DTG пика (°C)	Губитак масе (%)	$T_{5\%}$ (°C)	Крајњи губитак масе (%)
50/50/0/60	203,0-401,6	377,5	14,3	322,7	63,9
	404,3-498,7	445,4	44,4		
40/40/20/60	202,5-404,2	377,8	12,6	314,9	63,1
	404,2-501,7	446,4	47,4		
30/30/40/60	203,5-390,6	387,9	13,5	317,5	71,5
	390,6-497,9	446,9	48,9		
20/20/60/60	224,6-499,3	373,6	11,7	305,4	67,1
		433,8	52,8		
10/10/80/60	231,0-487,5	373,6	11,9	296,0	66,9
		433,8	53,2		

4.4. Утицај рециклиране гуме (RR) на својства NR/BR/SBR/CB/RR композита

Након потврде да је NR/BR/SBR/CB (40/40/20/60) композит најоптималнији у погледу механичких особина, извршена је замена удела CB пунила са RR-ом и то у односу CB/RR од 55/5, 50/10 и 40/20 phr како би се испитао утицај додатка рециклиране гуме на својства NR/BR/SBR/CB/RR композита. Рецептура за мешање композита на бази NR/BR/SBR/CB/RR бленди каучука је приказана у табели 24.

Широм света, број отпадних гума које завршавају на депонијама варира, али према неким извештајима, скоро четвртина гума заврши на депонијама. Како се гума не разлаже лако, појавило се питање управљања одлагањем гуменог отпада, што потенцијално доводи до озбиљних еколошких проблема [124, 126].

Отпадна гума је важан извор секундарних сировина. Земље са развијеном путном мрежом суочавају се са изазовима са отпадним гумама. Сходно томе, последњих година дошло је до значајних истраживања усмерених на развој ефикасних метода за рециклажу или одлагање отпадних гума. Отпадне гуме су оне које су завршиле свој радни век, а првенствено потичу од путничких и теретних аутомобила. Закони и прописи који се односе на употребу гума су веома строги, што резултира великим бројем гума које треба одложити. Разне студије процењују да 1-1,8 милијарди гума заврши на депонијама сваке године. Ово се не односи само на неразвијене земље већ и на Сједињене Америчке Државе (SAD). Поред тога, треба напоменути да чак 75% глобалне отпадне гуме тренутно завршавају на депонијама. На крају 2024. очекује се да ће глобална производња гума имати годишњу стопу раста од 3,4%, и да ће достићи производњу од 22,75 милиона тона 2025. године. Ови бројеви наглашавају важност одрживог управљања гумама и напора за рециклажом истих како би се минимизирао утицај отпада од гума на животну средину [153].

Да би се испунили захтеви животне средине постављени пре њих, произвођачи гума покушавају да пронађу начине да користите рециклиране производе. Уобичајене методе које се користе у одрживом управљање отпадним гуменим производима су поновно коришћење, пиролиза и рециклажа. Постоји много начина коришћења отпадне гуме: може се користити у грађевинарству, за припрему композитних материјала, као извора енергије, за спортску опрему и у производњи гума. Пнеуматик

али и остали гумени производи се не распадају лако, постоји проблем управљање гуменим отпадом који би могао да изазове озбиљне последице по животну средину. Прерадом отпадних гума добијају се уситњена гума или комадићи (комади преко 10 mm), грануле (величина честица од 0,5 до 10 mm) и гумени прах (до 0,5 mm) [154].

Коришћење RR-а, као важног извора секундарне сировине, је један од начина да се смањи отпад од гуме. Главне физичке карактеристике RR-а су ниска густина и еластичност. Пошто је RR направљена од различитих врста еластомера и садржи пунила, сумпор, активаторе, омекшиваче и тако даље, њена хемијска својства ће зависити од свега тога, али пре свега од састава коришћеног еластомера. Рециклирана гума припремљена млевењем до одређене величина честица може послужити као пунило у производњи гумених материјала од велике важности. Међутим, за сада се ради само одлагање рециклиране гуме, што постаје велики еколошки проблем широм света. Мали је број објављених радова о примени рециклиране гуме као делимичне замене за CB пунило у композитима на бази NR/BR/SBR бленди каучука.

Композити на бази NR/BR/SBR/CB/RR користе се у аутомобилској индустрији. NR обезбеђује добро приањање на путу, SBR побољшава издржљивост и отпорност на хабање, док BR доприноси јачини и стабилности. Ова композити на бази бленди каучука се користе у производњи ојачаних гумених цеви за проток воде, ваздуха, нафте, прашине; индустријских заптивки; у индустрији обуће; код израде транспортера, ваљака, брисача, трака [13].

4.4.1. Карактеристике умрежавања композита

Карактеристике умрежавања: M_L, M_H, t_{s1}, t_{C90} и CRI за NR/BR/SBR/CB/RR композита приказани су у табели 37.

Табела 37. Карактеристике умрежавања NR/BR/SBR/CB/RR умрежавајућих система.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RR (phr)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	t_{s1} (min)	t_{C90} (min)	CRI (min^{-1})
40/40/20	60/0	1,94	15,83	0,33	0,66	303,03
40/40/20	55/5	2,21	15,0	0,36	0,70	294,12
40/40/20	50/10	2,05	13,87	0,35	0,67	312,50
40/40/20	40/20	1,84	11,29	0,33	0,56	434,78

На основу података из табеле 37, уочено је да додавање RR-а у NR/BR/SBR/CB композит доводи до скраћења времена t_{s1} и t_{c90}. Ово смањење се може приписати присуству резидуалних умрежених структура (прекурсора) и заосталих умрежавајућих средстава у рециклираном материјалу, који потенцијално делују као иницијатори или акцелератори у процесу нове вулканизације [155]. Вредност за M_L, композита NR/BR/SBR/CB са додатком RR, се повећава и мањи је у поређењу са мешавинама без RR, што указује на нижи вискозитет када је вулканизација почела да се одвија. M_L се такође може повезати са способношћу обраде гумене смеше. Супротно томе, додатком RR у CB/RR пунило смањује се вредност за M_H, NR/BR/SBR смеша.

Као резултат активације двоструке везе настају активнији прекурсори за умрежавање [156]. Ови активирани прекурсори ће убрзати вулканизацију између NR и BR и SBR фаза које индукују брже међуфазно умрежавање између ових молекула.

4.4.2. Механичка својства композита

Ефекти RR пунила на механичка својства NR/BR/SBR/CB/RR композита приказани су на сликама 4-6 и табели 38.

Табела 38. Механичка својства NR/BR/SBR/CB/RR композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RR (phr)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Абразија (mm^3)
40/40/20	60/0	11,06	17,90	406,27	63	84
40/40/20	55/5	8,69	14,90	425,87	61	80
40/40/20	50/10	8,71	13,40	431,47	60	78
40/40/20	40/20	6,90	11,40	448,40	56	83

NR/BR/SBR/CB/RR композит је показао мању прекидну чврстоћу и веће прекидно издужење у поређењу са NR/BR/SBR/CB композитом без RR. Примећено је да мали додатак RR у CB/RR пунилу има тенденцију да се одвоји од површине NR/BR/SBR матрице, након напрезања. Одвајање RR пунила иницирао је пукотину или лом на површини узорака за испитивање, чиме је смањена прекидна чврстоћа и прекидно издужење композита. Одвајање RR-а од површине NR/BR/SBR/CB матрице након напрезања изазвало је појаву шупљина у мешавини, чиме је смањена крутост

мешавина. Одвајање RR-а од површине NR/BR/SBR/CB матрице је вероватно резултат некомпатибилности мешавина и RR-а, што је проузроковало слабо приањање између RR честица и NR/BR/SBR матрице.

4.4.3. Термо-оксидативно старење композита

Излагање умреженог материјала повишеним температурама у атмосфери ваздуха доводи до оксидације, која утиче на механичка, физичка и хемијска својства материјала. Кисеоник реагује са двоструким везама у молекулима нпр. полиизопрена, што доводи до стварања пероксида, алкохола, кетона и карбоксилних киселина. Ово узрокује разградњу полимерних ланаца, што може довести до губитка флексибилности и чврстоће. Термичко старење повећава подложност материјала пуцању. Тврдоћа гуменог материјала се повећава због повећане густине умрежавања, што ограничава покретљивост ланца. На повишеним температурама, неке ниско-молекуларне компоненте (нпр. антиоксиданси, пластификатори) могу да испаре, што убрзава разградњу. Током термичког старења, вулканизујућа средства, као што су сумпор и акцелератори, као и њихови продукти, подложни су хемијским изменама, што може ослабити структуру и чврстоћу умрежавања између полимерних ланаца, а самим тим и утицати на укупну отпорност материјала. Осим тога, термичко старење доводи до промене боје и стварања микропукотина на површини, што указује на напредовање деградационих процеса [157].

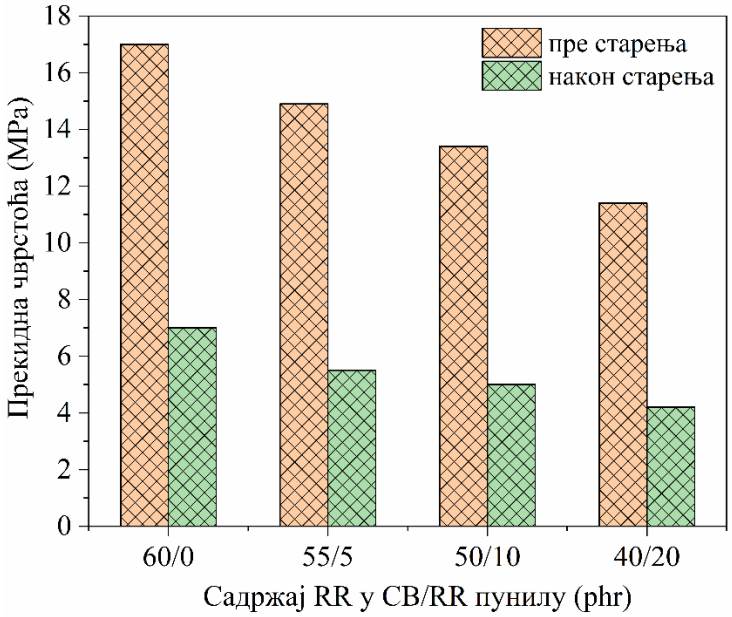
Резултати одређених механичких особина након термо-оксидативног старења се налазе на сликама 48-50. и табели 39.

Табела 39. Механичка својства NR/BR/SBR/CB/RR композита после термо-оксидативног старења на 100°C након 168h.

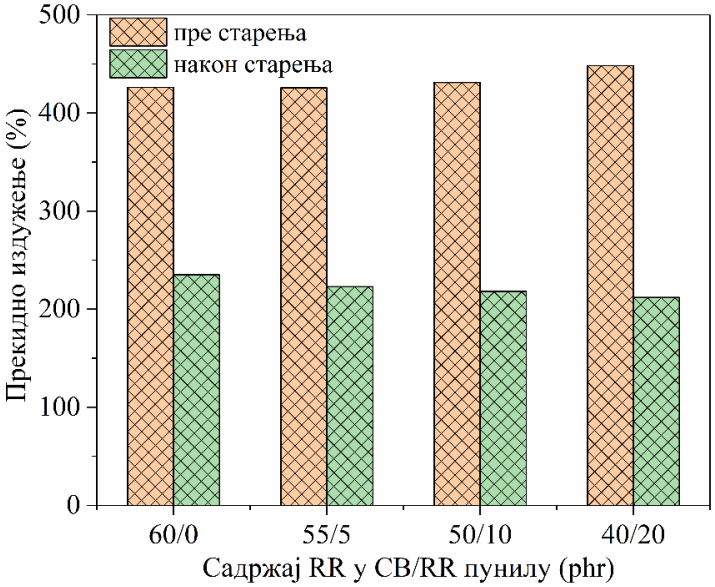
NR/BR/SBR (phr)	CB/RR (phr)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
40/40/20	60/0	7,0	235	78
	55/5	5,5	223	74
	50/10	5,0	218	73
	40/20	4,2	212	67

Након термо-оксидативног старења, код свих испитиваних NR/BR/SBR/CB композита са додатком рециклираног каучука (RR) у CB/RR пунилу, уочено је смањење вредности прекидне чврстоће. Ипак, најмањи пад је забележен код узорка који садржи 5 phr RR-а, што указује на потенцијални стабилизујући ефекат ниског удела RR-а у структури композита. Прекидна чврстоћа представља комплексну функцију природе и типа умрежавања, његове густине, као и хемијских карактеристика полимерне матрице. Промене у овом својству након старења директно одражавају степен молекулске деградације, укључујући раскидање примарних ланаца и редукцију мрежне стабилности.

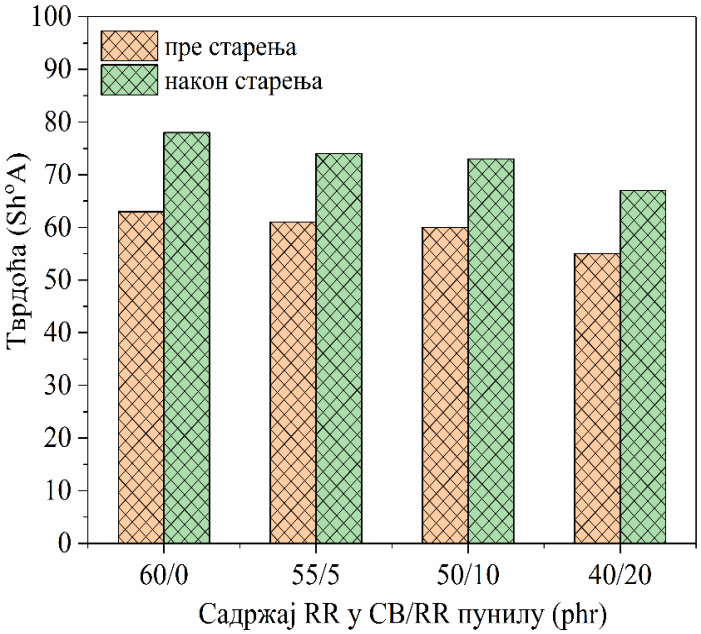
Такође је забележено смањење и прекидног издужења и тврдоће композита након термо-оксидативног старења. Смањење вредности за прекидно издужење може се приписати термички индукованој разградњи умрежених структура, што доводи до смањења молекулске масе и еластичности. Снижење тврдоће указује на деградацију мрежне структуре и ослабљену интеракцију матрице и пунила.



Слика 48. Утицај садржаја RR пунила у CB/RR пунилу на прекидну чврстоћу пре и након старења.



Слика 49. Утицај садржаја RR пунила у CB/RR пунилу на прекидно издужење пре и након старења.



Слика 50. Утицај садржаја RR пунила у CB/RR пунилу на тврдоћу пре и након старења.

Током термичког старења, формирање додатних умрежавања ограничава покретљивост ланца, што доводи до смањења еластичности. Дуготрајно излагање

повишеним температурама доводи до стврдњавања материјала, чинећи гуму чвршћом. Хемијски и физички процеси разградње који угрожавају структуру полимера су главни фактори који доприносе смањењу чврстоће. У неким случајевима може доћи до прекомерног умрежавања, што смањује способност гумене смесе да апсорбује механички стрес, што на крају смањује чврстоћу. Поред тога, одређени адитиви који побољшавају чврстоћу и еластичност могу се разградити на високим температурама, што додатно ослабљује укупну структуру гуме.

4.4.4. Кинетика процеса умрежавања и реверзије композита

Приликом пројектовања сировинског састава, главни циљ је постизање одређеног степена умрежења материјала током процеса унакрсног повезивања, који ће касније бити изложени специфичним условима експлоатације. Кинетика процеса умрежавања, односно вулканизације, представља кључни фактор у производњи гумених производа који морају задовољити захтеве квалитета и функционалности. Њено одређивање је изузетно комплексно, пре свега због вишефакторског механизма реакције који зависи од формулације смеше, концентрације реагенаса, термодинамичких параметара и дифузионих ограничења. Савремена настојања у пројектовању ефикасних умрежених система усмерена су ка добијању материјала са ниском енергијом активације умрежавања (E_a) и високом енергијом активације реверзије (E_{ar}), чиме се обезбеђује трајност и функционална стабилност. У том контексту, примена реометра, као стандардне опреме у развојним лабораторијама гумарске индустрије, добија нову димензију - омогућава калибрацију и праћење енергетских баријера (E_a и E_{ar}) као функције састава и карактеристика умрежавајућег система [158]

На основу резултата из табеле 40, може се видети да вредност за E_a опада са додатком како чистог CB-а у односу на непуњену NR/BR/SBR гумену смешу тако и са додатком RR-а у CB/RR пунилу. Најближу вредност за E_a показује композит који садржи 5 phr-а RR-а у CB/RR пунилу. Вредност за E_{ar} такође опада са додатком RR-а у CB/RR пунилу до узорка који садржи 10 phr-а RR-а у CB/RR пунилу.

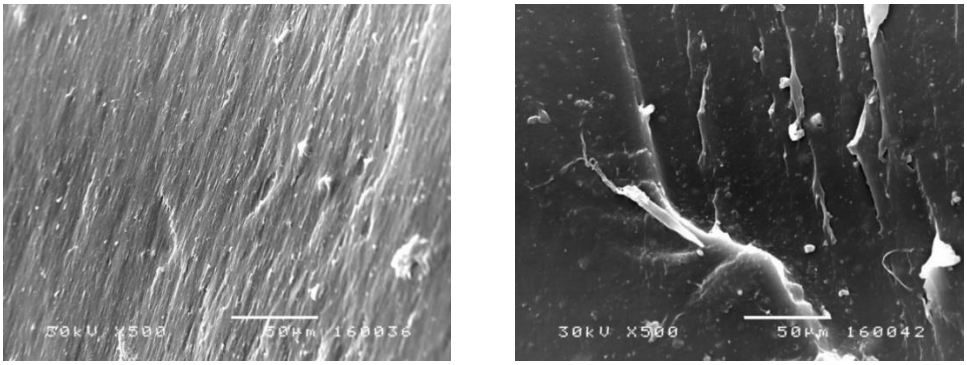
Табела 40. Енергија активације умрежавања (E_a) и реверзије (E_{ar}) и однос E_{ar}/E_a за NR/BR/SBR/CB/RR композите.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RR (phr)	E_a x10^3 (kJ/mol)	E_{ar} x10^3 (kJ/mol)	E_{ar}/E_a
40/40/20	0	107,1	144,27	1,35
40/40/20	60/0	99,86	144,93	1,45
40/40/20	55/5	97,75	140,62	1,44
40/40/20	50/10	85,63	122,69	1,43
40/40/20	40/20	74,62	149,63	2,00

Имајући у виду да је критеријум енергетске компатибилности заснован на минималној вредности енергије активације умрежавања (E_a), максималној вредности енергије активације реверзије (E_{ar}) и што већем односу E_{ar}/E_a, анализом резултата из табеле 40 утврђено је да NR/BR/SBR/CB/RR композит са 20 phr RR у CB/RR пунилу показује најповољнију енергетску компатибилност. Ипак, узимајући у обзир да је основни циљ био добијање композита са што сличнијим механичким особинама у односу на систем са само CB пунилом, за оптималан се показује узорак са 5 phr RR-а у CB/RR пунилу. Та формулација представља компромис између задовољавајуће енергетске реактивности и очуваних механичких перформанси.

4.4.5. Морфологија композита

Слика 51 приказује резултате анализе површине лома NR/BR/SBR/CB/RR (40/40/20/0/0) композита скенирајућом електронском микроскопијом, при 500x увећању.



а) б)

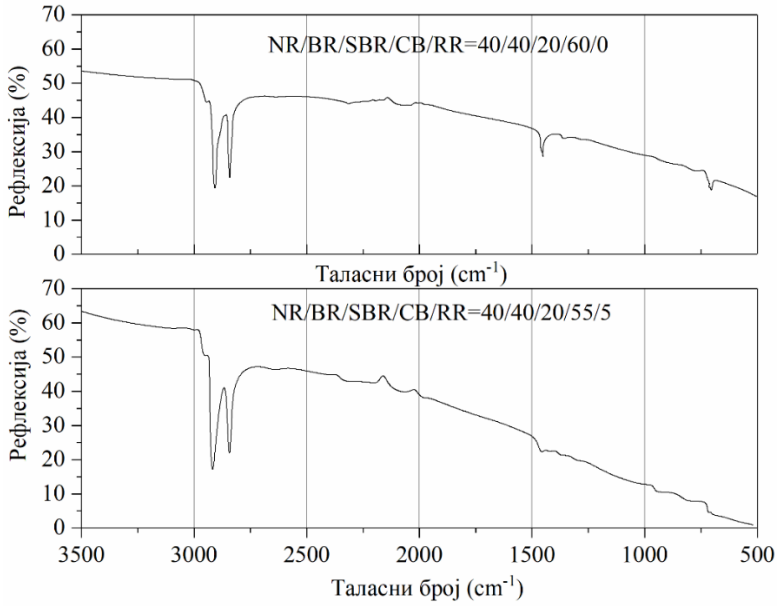
Слика 51. SEM микрографија површине лома (а) NR/BR/SBR/CB/RR (40/40/20/0) и (b) NR/BR/SBR/CB/RR(40/40/20/55/5) композита при увећању од 500x.

Микроструктурна анализа NR/BR/SBR/CB/RR композита показује добру адхезију између RR-а и полимерне матрице. Храпава површина указује на већу прекидну чврстоћу, јер је повезана са енергијом потребном за настанак и ширење пукотине. Шупљине уочене на површинама прелома указују на извлачење RR честица из матрице, што може бити последица недовољне интеракције или слабије везе. У случајевима где је површина мање храпава (слика 64а), присутна је нижа прекидна чврстоћа и већа кртост композита, што указује да материјал не може да поднесе високе нивое напрезања.

4.4.6. FTIR анализа композита

Главне физичке карактеристике рециклиране гуме су ниска густина и еластичност. Хемијска својства рециклиране гуме која су неопходна за њену употребу у грађевинарству обично су повезана са хемијским саставом гуме. Реактивност гуме је такође важна јер је директно повезана са њеним потенцијалним утицајем на животну средину. Комади гума нису реактивни у условима околине јер су мешавина природне и синтетичке гуме.

FTIR спектри композита на бази NR/BR/SBR/CB и NR/BR/SBR/CB/RR бленди каучука су приказани на слици 52.

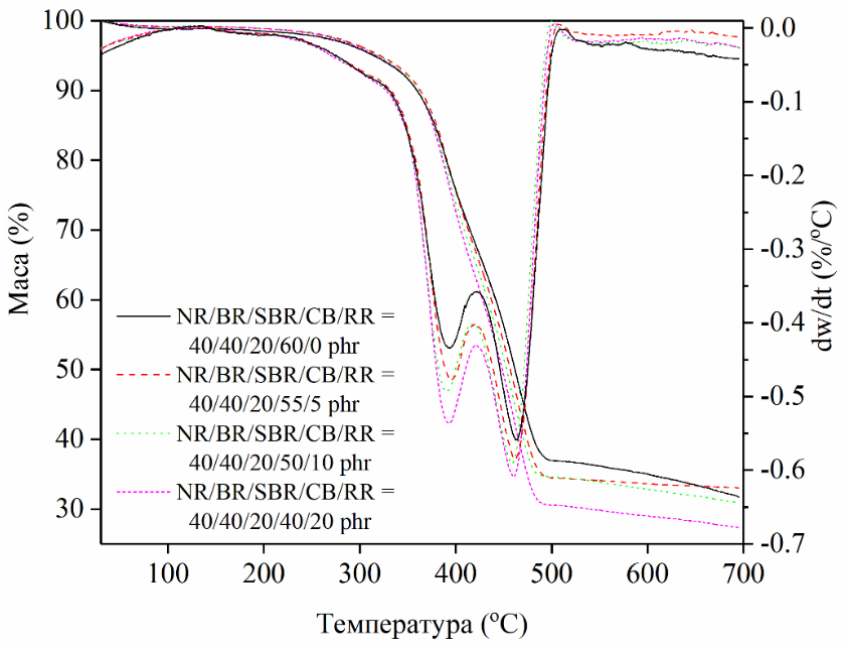


Слика 52. FTIR спектри NR/BR/SBR/CB и NR/BR/SBR/CB/PRR композита.

У спектрима су присутни карактеристични пикови за SBR, NR и BR каучуке. Типичан пик за SBR каучук се јавља на 1450 и 1458 cm^{-1} (вибрација истезања бензенског прстена) за оба узорка. Типични пикови су откривени на 2905 и 2921 cm^{-1}, и 2840 и 2842 cm^{-1} (вибрација истезања C-H) за BR каучук. Вибрација савијања -CH из NR каучука се јавља на 1363 и 1370 cm^{-1} и оне се користе за процену интеракције гума-пунило. Апсорпционе траке на 704 и 714 cm^{-1} су приметне код оба узорка и потичу од C–H деформација винила ван равни, што је типично за стирен. Све наведене траке за узорак са RR-ом су померене за 7-15 cm^{-1} ка већим таласним бројевима што потврђује интеракцију између гуме и RR пунила.

4.4.7. Термичка стабилност композита

Ефекти удела рециклиране гуме (RR) на термичку стабилност композита на бази NR/BR/SBR/CB/PRR бленди каучука приказани су на слици 53.



Слика 53. TG-DTG криве NR/BR/SBR/CB/RR композита.

Запажају се два степена деградације композита на бази NR/BR/SBR/CB/RR бленди каучука. Први степен деградације је у температурном интервалу од 140 до 212°C са губитком масе 1-1,2%, и потиче од испаравања уља за прераду. Други степен

деградације се јавља у температурном интервалу од 308 до 510ºC. На слици 53 евидентно је преклапање пикова као последица процеса ко-вулканизације у композитима на бази NR/BR/SBR/CB/RR бленди каучука.

Табела 41 приказује зависност температурних интервала губитка масе, вредности DTG пикова и укупан губитак масе композита на бази NR/BR/SBR/CB/PRR бленди каучука од садржаја RR као пунила.

Табела 41. Вредности за DTG пикове, температурне интервале, губитке масе и $T_{5\%}$ NR/BR/SBR/CB/RR композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RR (phr)	Температурни интервал (°C)	Вредност DTG пика (°C)	Губитак масе (%)	$T_{5\%}$ (°C)	Укупни губитак масе (%)
40/40/20	60/0	132,1-214,2	173,2	1,2	315,5	67,9
		310,9-423,0[a]	391,8	19,7[a]		
		423,5-509,7[a]	464,2	30,3		
40/40/20	55/5	143,4-211,6	173,2	1,0	295,3	67,2
		311,7-418,1[a]	395,9	21,1[a]		
		423,1-507,6[a]	462,9	31,3[a]		
40/40/20	50/10	136,8-210,3	173,5	1,1	296,3	68,9
		308,1-417,3[a]	389,4	20,1[a]		
		420,6-501,6[a]	458,7	31,6[a]		
40/40/20	40/20	139,8-205,4	170,4	1	297,2	72,2
		308,2-420,2[a]	391,8	22,3[a]		
		424,5-501,9[a]	460,2	33,6		

[a] преклапање пикова и одговарајући укупних губитака масе

Уочена су два региона деградације композита на бази NR/BR/SBR/CB/RR бленди каучука. Деградацијом се јављају два DTG пика, мањи на 389,4 до 391,8ºC и већи на 458,7 до 464,28ºC, који су настали процесом деградације NR каучука и BR/SBR мешавине са губитком масе 50-55,95%. Деградација иде до изопрена и дипентена, а SBR-а до великог броја производа, као што је 4-винил циклохексен, стирен и метилбензол [152].

Термичка стабилност једног типа полимера може се побољшати уградњом другог полимера. У случају композита на бази NR/BR/SBR/CB/RR (40/40/20/55/5) бленди каучука, деградација почиње на вишој температури од оне за чисте NR, BR и

SBR каучуке. Повећавањем садржаја RR-а у CB/RR пунилу резултирало је благим погоршањем термичке стабилности свих композита (табела 41). У поређењу са композитом који садржи само CB пунило дошло је до незнатног смањења вредности за $T_{5\%}$ вредности од око 15°C. Укупан губитак масе се повећава са повећањем удела RR. Већи губитак масе у процесу деградације зависи од удела RR доданог у смешу каучука.

4.5. Утицај рециклираног гуменог праха (RP) на својства NR/BR/SBR/CB/RP композита

Како би се испитао утицај додатка RP на својства NR/BR/SBR/CB композита припремљени су узорци са уделом CB/RR 60/0; 55/5; 50/10 и 40/20 phr. Рецептура за мешање композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука је приказана у табели 24.

Рециклирани гумени прах може се користити као пунило за добијање композитних материјала [159]. RP се најчешће користи као замена за CB-пунило. Механичка својства зависе од удела RP и хемијске карактеристике гуме. Проналажењем оптималног односа између CB-пунила и RP, може се обезбедити да композити на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука задрже потребне карактеристике а да се тако добијени производи могу користити и у процесу експлоатације током истог периода као композити без додавања RP.

4.5.1. Карактеристике умрежавања композита

Вредности t_{s1}, t_{C90}, CRI, M_H и M_L композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука приказани су у табели 42. На основу вредности приказаних у табели 42 може се видети да се вредности за минимум (M_L) и максимум (M_H) обртног момента смањују са повећањем садржаја RP у систему CB/RP пунило. Вредност M_L, односно отпор система ротору реометра услед умрежавања ланаца каучука, одређује поузданост анализе процеса вулканизације посматраног система на наведеној температури. Генерално, RP је неојачавајуће пунило и има већу величину честица од CB пунила. Стога, у присуству RP, могуће је формирање додатних умрежења [160].

Табела 42. Карактеристике умрежавања NR/BR/SBR/CB/RP композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RP (phr)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	ΔM (dNm)	t_{s1} (min)	t_{C90} (min)	CRI (min^{-1})
40/40/20	60/0	2,35	19,00	16,65	5,00	9,50	22,20
	55/5	2,57	18,30	15,73	6,43	10,14	26,95
	50/10	2,01	17,00	14,99	5,95	10,60	21,50
	40/20	1,88	14,10	12,22	5,50	10,00	22,22

Вредност M_H за композит на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/60/0) бленди каучука је највећа и износи 19 dNm, што указује на присутну интеракцију CB-пунила и полимерне матрице у поређењу са композитима где се додаје RP. Додавање RP у систему CB/RP пунило смањује количину CB чиме се и интеракција пунило-полимер смањује. Ово може бити интерпретирано кроз величину CB честице. Примарна величина честица CB-пунила је 28-36 nm, а специфична површина износи 83 m^2/g. Мања честица се одликује већом специфичном површином, што омогућава јаче интеракције полимерна матрица-пунило и додатни отпор течењу као веће ограничење молекуларног кретања макромолекула, што доводи до повећања вредности обртног момента [161]. Разлика између M_H и M_L зависи од количине слободних умрежавајућих средстава у смеши и може се користити као индикација густине умрежавања композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука. С обзиром да је RP неактивно пунило густина умрежавања опада са повећањем удела RP у односу CB/RP пунила. Вредности за t_{s1}, t_{C90} и CRI за композите на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука се смањују са повећањем количине RP у односу CB/RP пунила, односно системи се брже умрежавају. На основу резултата (табела 42) види се да су вредности за t_{s1} и t_{C90} у узорцима где је удео RP у односу CB/RP пунила повећан и већи него у узорку који садржи само CB пунило.

4.5.2. Својства бубрења композита

Бубрење даје информације о густини резултујуће мреже (одређене из односа бубрења) и проценат растворљиве фракције (пропорционално ланцима који не припадају мрежи (тј. нису везани у умрежену структуру). Пунила могу деловати као додатне попречне везе због интеракције пунило-матрица, али и због интеракције

пунило-пунило, па се може смањити степен бубрења у извесној мери. Planes и сарадници [162] тврде да је нетачно повезати однос бубрења са густином ланаца мреже и да такве резултате мерења треба сматрати само квалитативним.

Табела 43 показује варијације карактеристика бубрења: запреминска брзина бубрења (Rv), масена брзина бубрења (Rw), степен бубрења (Q), запремински удео узорка у набубрелом гелу (υ2), Flory-Hugins-ов параметар (χ), густина попречне везе (υ), молекулска маса између две чвора мреже ($\overline{Mc}$) као функција односа CB/RP пунила у композитима на бази NR/BR/SBR/CB/PRR бленди каучука. Може се видети да вредности степена бубрења (Q) расту али густина унакрсног повезивања (υ) се за све узорке смањује са повећањем удела RP у CB/RP пунилу композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука. Ово није изненађујуће јер се у композиту количина активног пунила CB смањује, а количина RP пунила повећава у CB/RP пунилу, при чему не треба заборавити да је RP прах рециклиране гуме. Генерално, степен бубрења је обрнуто пропорционалан густини унакрсне везе мрежног ланца.

Табела 43. Карактеристике бубрења NR/BR/SBR/CB/PR композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RP (phr)	ρ (g/cm^3)	Rv	Rw	υ_2	υ (mol/dm^3)	χ	$\overline{Mc}$ (g/mol)	Q
40/40/20	60/0	1,12	3,010	2,556	0,332	357	0,41	2911	2,0098
	55/5	1,11	3,157	2,685	0,317	391	0,58	2720	2,1569
	50/10	1,10	3,182	2,720	0,314	185	0,67	3010	2,1972
	40/20	1,08	3,377	2,908	0,296	120	0,91	3222	2,3765

4.5.3. Механичка својства композита

Квалитет гумених производа зависи пре свега од механичких својстава. Физичка својства и отпорност гуме на старење зависи од степена умрежења, дистрибуција агенаса за умрежавање у полимерној матрици, односа акцелератора и сумпора, температуре, и времена умрежавања.

У табели 44 као и на сликама 54-56 приказана су механичка својства композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука.

Табела 44. Механичка својства NR/BR/SBR/CB/RP композита.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RP (phr)	Модул 300% (MPa)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)	Абразија (mm^3)
40/40/20	60/0	11,06	17,90	406,27	63	84
	55/5	9,21	15,90	466,40	61	80
	50/10	8,41	13,37	414,80	59	78
	40/20	6,88	11,80	435,73	55	83

На основу резултата датих у табели 44 може се видети да са додатком RP у CB/RP пунило, вредности за сва испитивана механичка својства опадају. Такви резултати се могу објаснити природом пунила (првенствено облик честица пунила), али и јачине везе између матрице и пунила која је такође веома важан фактор који смањује покретљивост полимерне фазе (боље „квашење“ пунила са макромолекулима каучука), дисперзије пунила и удела агломерата у пунилу. Опадање густине умрежења (табела 43), механичка својства се такође смањују (табела 44) са смањеном количином CB пунила у узорку. Међутим, при вишој густини умрежавања, сегменти макромолекула постају непокретни, систем постаје тврђи: тврдоћа се повећава, а издужење при прекиду се смањује. Из табеле 44 се види да је композит на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука показао нешто мању вредност прекидне чврстоће и прекидног издужења у поређењу са композитом на бази NR/BR/SBR/CB/PRR (40/40/20/60/0) бленди каучука. Мали удео RP у CB/RP пунилу резултује одвајањем од површине NR/BR/SBR бленди каучука, појаву шупљина и пукотина, смањену крутост, прекидну чврстоћу и издужење, након напрезања. Ово је последица некомпатибилности коришћених NR/BR/SBR/CB бленди каучука и RP пунила.

Максимална вредност за отпорности на хабање је (табела 44) код композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60/0) бленди каучука и износи 84 mm^3 и ова вредност се смањује додавањем RP у CB/RP пунилу. Zafarmehrabian у свом раду [163] тврди да на абразијско понашање гуме утичу два кључни фактора: модул и густина умрежења. Што је виши модул и степен умрежења већа је отпорности на абразију гумених производа [164]. По правилу, хабање је знатно мање код композита који имају

већу вредност прекидне чврстоће и тврдоће, јер могу да издрже веће механичко напрезање без већих оштећења. Код композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука постигнута је равнотежа између механичких својстава абразије, тврдоће и прекидне чврстоће.

Подаци о својствима композита на бази NR/BR/SBR бленди каучука, који је комерцијално доступан, налазе се на Güçlü Polymer Sanaui ve Ticaret INC веб-сајту из Турске [165]. Као референтне вредности су узети подаци са поменутог сајта иако нису познати садржаји појединачних еластомера које су били коришћени, као и врста и количина пунила.

У табели 45 дат је упоредни преглед механичких својства композита на бази NR/BR/SBR бленди каучука из Güçlü Polimer Sanayi ve Ticaret INC и композита на бази NR/BR/SBR/CB/PRR(40/40/20/55/5) бленди каучука.

Табела 45. Механичка својства комерцијалног NR/BR/SBR композита и синтетисаног композита на бази NR/BR/SBR/CB/PRR (40/40/20/55/5) бленди каучука.

Својство	Комерцијални NR/BR/SBR	NR/BR/SBR/CB/PRR (40/40/20/55/5)
Прекидна чврстоћа (MPa)	Min. 15	15,90
Прекидно издужење (%)	400-600	466,40
Тврдоћа (Sh°A)	60±5	61
Абразија (mm^3)	100-300	80

Упоређивањем механичких својстава комерцијалних NR/BR/SBR композита компаније *Güçlü Polimer Sanayi ve Ticaret INC* са вредностима добијеним у оквиру ове дисертације, може се закључити да је композит на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) погодан за примену у производњи газећег и протектираног слоја аутомобилских гума, као и у изради ђонова за обућу, црева, цеви, каблова, транспортних каишева, резервних делова и слично

4.5.4. Термо-оксидативно и радијационо старење композита

Механичка својства NR/BR/SBR композита после термо-оксидативног и јонизационог старења су дата у табелама 46 и 47 као и на сликама 54-56.

Табела 46. Механичка својства NR/BR/SBR/CB/RP композита после термо-оксидативног старења на 100°C након 168h.

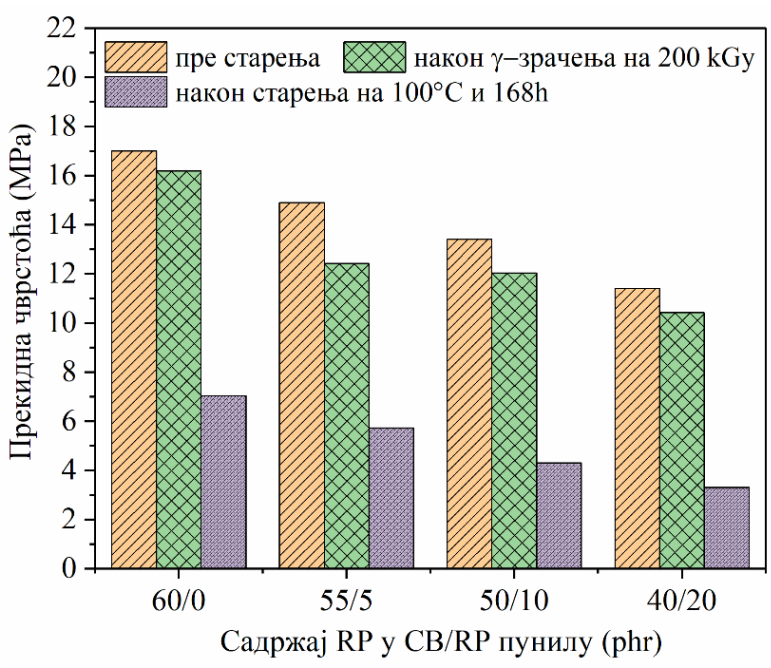
NR/BR/SBR (phr)	CB/RP (phr)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
40/40/20	60/0	7,0	235	78
	55/5	5,7	234	77
	50/10	4,3	234	73
	40/20	3,3	241	67

Током процеса старења, постојећа својства материјала опадају услед промена које настају у структури полимера. Термо-оксидативно старење доводи до повећања густине унакрсних веза и кидања ланаца макромолекула. У зависности од тога који је ефекат доминантан, гума ће постати мекша (прекидање ланца) или крта (унакрсно повезивање) [166]. Преостале двоструке везе после унакрсног повезивања су главни фактор који утиче на појаву старења јер су подложне нападима радикала. У термо-оксидативном старењу хидропероксиди се прво формирају, затим реагују са полимерним ланцима, доводећи до унакрсног повезивања и равномерног кидања ланаца [167].

Табела 47. Механичка својства NR/BR/SBR/CB/RP композита након γ-зрачења на 200 kGy.

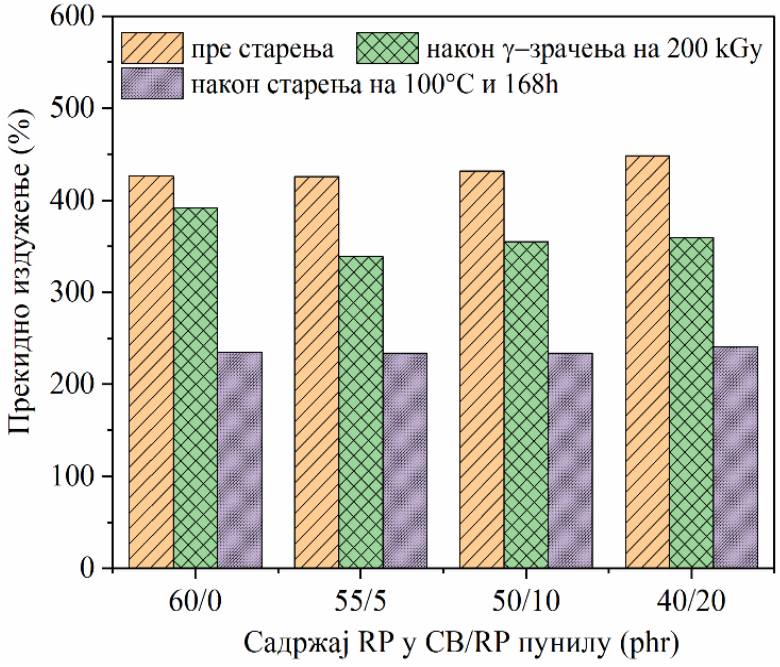
NR/BR/SBR (phr)	CB/RP (phr)	Прекидна чврстоћа (MPa)	Прекидно издужење (%)	Тврдоћа (Sh°A)
40/40/20	60/0	16,2	391,6	69
	55/5	12,4	338,8	64
	50/10	12,0	354,8	63
	40/20	10,4	359,4	60

Коначна својства умрежених материјала јако зависе од структура унакрсних веза. Излагањем полимера јонизујућем зрачењу, два главна ефекта се јављају: унакрсно повезивање и кидање макромолекулских ланаца. Превласт једног од наведених конкурентских процеса је одређен структурним карактеристикама полимера и експерименталних услова зрачења [147]. Унакрсно повезивање је вероватније код полимера који садрже незасићене везе угљеник-угљеник. Због високе молекулске масе полимера, чак и релативно мале дозе могу изазвати значајне промене, циклизацију, изомеризацију, оксидацију, стварање гасовитих производа, промене у засићености ланаца и тако даље. На сликама 54-56 приказан је утицај садржаја RP у CB/RP пунилу на механичка својства NR/BR/SBR композита пре и после термо-оксидативног и јонизујућег старења. Као што је приказано на слици 54, вредности за прекидну чврстоћу опадају за оба типа старења. Старење гуме је генерално процењено на основу промена затезних својстава која су резултат кондиционирања на повишеним температурама (100°C) у одређеном временском интервалу, који у овом случају износи 168h.



Слика 54. Утицај садржаја RP-а у CB/RP пунилу на прекидну чврстоћу композита, пре и након термо-оксидативног и радијационог старења.

Са слике 54 се може видети да је старење мање изражено када је у питању γ-зрачење. У гумама умреженим сумпором, конверзија полисулфидних веза у моносулфидне везе се дешава на повишеним температурама. Реакција је праћена ослобађањем група ниске молекулске масе као што су водоник сулфид, сумпор-диоксид и угљен-дисулфид. Смањење чврстоће и еластичности, у већини случајева, настаје због доминантнијег ефекта процеса реверзије, током накнадног унакрсног повезивања, без обзира на повећање степена унакрсног повезивања. Под утицајем топлоте и продуженог времена умрежавања, формиране унакрсне везе могу бити прекинуте. Прво ће се раскинути -S-S-, затим -C-C- везе, што се објашњава нижом енергијом веза. На тај начин настају радикали, који међусобно реагују и настају ланци који су краћи од почетних или молекули полимера могу да се циклизују у прстенове различитих величина и структура. Ако је присуство полисулфидних мостова веће, лакше је променити међусобни распоред делова ланаца између чворова мреже [168].

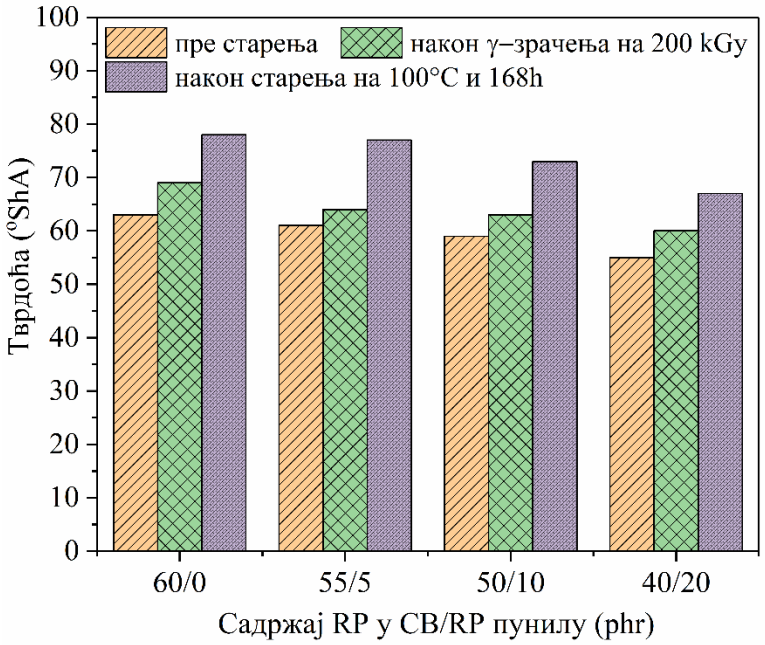


Слика 55. Утицај садржаја RP-а у CB/RP пунилу на прекидно издужење композита, пре и након термо-оксидативног и радијационог старења.

Током старења, вредности за прекидно издужење за NR/BR/SBR композите са

различитим уделима RP-а у CB/RP пунилу се смањују. У процесу деградације умрежених материјала услед старења, молекулска маса полимера опада услед кидања основног ланца, што доводи до смањене еластичности материјала. Промене у вредностима прекидног издужења су веће при термо-оксидативном старењу него код старења изазваног зрачењем (слика 55).

Пад вредности прекидног издужења за гумене композите изложене високој дози зрачења се објашњавају додатним везивањем пунила и макромолекулских ланаца због великог броја слободних радикала који настају под утицајем зрачења.



Слика 56. Утицај садржаја RP-а у CB/RP пунилу на тврдоћу композита, пре и након термо-оксидативног и радијационог старења.

Као што се очекивало, тврдоћа се повећава са повећањем садржаја пунила и са γ-зрачењем (слика 56). Тврдоћа свих испитиваних узорака повећава се током убрзаног процеса старења. Једна од последица старења су и структурне промене у умреженом материјалу, које настају услед кидања везе у макромолекулским ланцима и унакрсних веза. Прекидна чврстоћа је функција типа унакрсне везе, густине веза, хемијске структуре каучука, и кидања ланаца повезана са деградацијом. Смањење прекидне

чврстоће и издужења приписује се индукованом старењу NR/BR/SBR композита на местима незасићених веза у основном ланцу макромолекула, што омогућава прекид ланца под одређеним неповољним условима. Насупрот томе, тврдоћа се повећава после оба типа старења.

4.5.5. Кинетика процеса умрежавања и реверзије композита

Унакрсно повезивање ланаца каучука у процесу вулканизације је реакција слободних радикала који се стварају помоћу убрзивача. Убрзивач има -C-N- везе чија је енергија дисоцијације 35 kcal/mol. Ове везе, које се лако раскидају под утицајем топлоте током процеса умрежавања изнад 140°C, резултирају формирањем -C˙ и -N˙ радикала. Ови радикали нападају елементарни сумпор, који има релативно слабе везе, производећи радикале сумпора, -S˙који нападају алилне и бензилне водонике у каучуку и изазивају умрежавање. Радикали -C˙ и -N˙ преференцијално нападају -S-S- везе уместо угљеничног скелета каучука, јер је енергија дисоцијације -S-S- везе (54 kcal/mol) знатно нижа у поређењу са алилним (77 kcal/mol) и бензилним (77,5 kcal/mol) C-H везама [168]. Та енергетска предност чини дисулфидне везе примарним метама радикалских реакција у оквиру полимерне мреже. Реакција се наставља ослобађањем топлоте, што је пропорционално количини везаног сумпора. Међутим, количина везаног сумпора не одређује број унакрсних веза у умреженом материјалу. Ове везе могу бити различитих типова, од моносулфида -C-S-C-, дисулфида -C-S-S-C- до полисулфида -C-S-S-S-C-. За разлику од полисулфидних веза (-S-S-S-), моно-сулфидне везе (-S-) индукују јака повезивања и кратке међусобне удаљености ланаца каучука, и веза се не може поново обновити уколико дође до кидања [169]. Паралелно са процесом унакрсног повезивања, у еластомерним системима може доћи и до супротног феномена познатог као реверзија — појаве раскидања дела већ формираних унакрсних веза. Реверзија је посебно изражена у системима са високим степеном умрежавања и на вишим температурама, и представља кључни фактор који ограничава термичку стабилност еластомера.

Енергије активације умрежавања (E_a) и реверзије (E_{ar}) композита на бази

NR/BR/SBR/CB/PRR (40/40/20/55/5) бленди каучука су дате у табели 48.

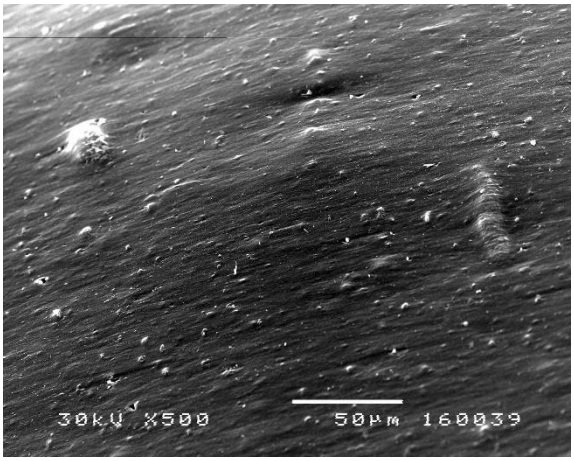
Табела 48. Енергија активације умрежавања (E_a) и реверзије (E_{ar}) и однос E_{ar}/E_a за NR/BR/SBR/CB/RP композите.

NR/BR/SBR	CB/RP (phr)	E_a x 10^3 (kJ/mol)	E_{ar} x 10^3 (kJ/mol)	E_{ar}/E_a
40/40/20	60/0	99,86	144,93	1,45
	55/5	91,29	126,04	1,38
	50/10	95,60	125,31	1,31
	40/20	95,60	129,30	1,35

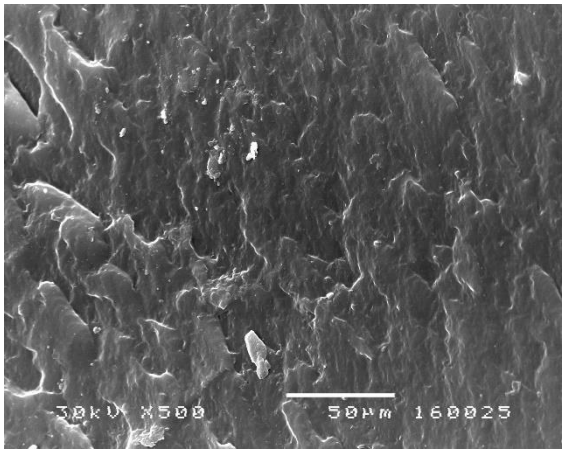
На основу података из табеле 48 види се да се вредност за E_a са додатком RP-а у CB/RP пунилу повећава али су вредности и даље ниже од вредности приказаних за узорак који не садржи RP као пунило NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60/0). То се такође односи на вредности за E_{ar} осим за узорак где је удео RP у CB/RP пунилу 20 phr. Пошто је управо критеријум „енергетске" компатибилности најнижа вредност за E_a и највиша вредност за E_{ar}, велика вредност односа E_{ar}/E_a, онда се може рећи да је „енергетски" најповољнији композит на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука. Како се процес унакрсног повезивања одвија истовремено, енергија активације процеса реверзије (ако је реверзија присутна, што је одређено на основу реометријских кривих) мора бити већа од вредності енергије активације унакрсног повезивања, без обзира о ком пунилу је реч. Процес унакрсног повезивања, услед ниже енергије активације, одвија се лакше и брже јер захтева мањи енергетски унос за иницирање реакције. Насупрот томе, реверзија – процес раскидања унакрсних веза – захтева знатно већу енергију активације (пожељно вишеструко већу од E_a за умрежавање), те је стога кинетички неповољнија и знатно спорија, услед више енергетске баријере коју је потребно превазићи

4.5.6. Морфологија композита

Слика 57 приказује површине NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60/0) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) композита.



a)



b)

Слика 57. SEM микрографије (а) NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60/0) и (б) NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) композита, при увећању од 500x.

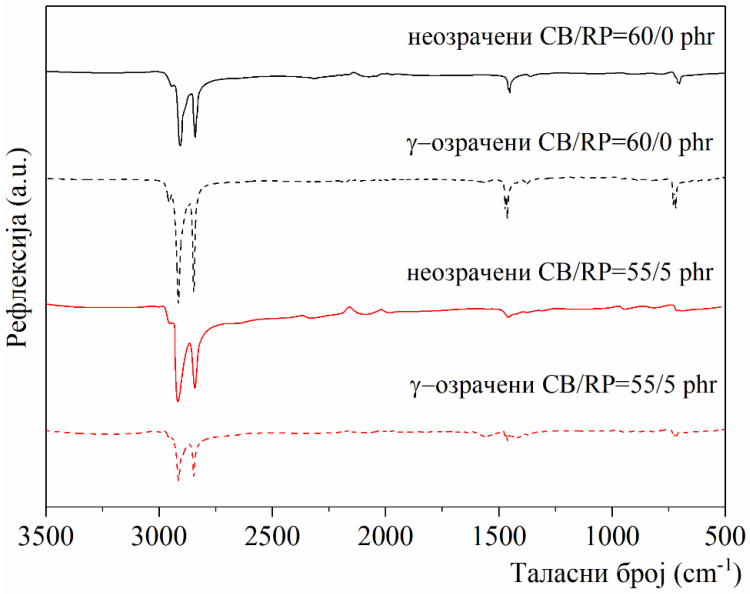
Упоређивањем површина уочава се да је површина узорка ојачаног само CB пунилом (60 phr) глаткија (слика 57а) и равномернија, док је површина композита ојачаног CB/RP пунилом (55/5 phr) груба (слика 57б). Изглед површина је под утицајем дисперзије и величине пунила. CB пунило састоји се од сферних примарних честица са храпавом површином које формирају агрегате од око 50-100 nm [170]. У композиту NR/BR/SBR који садржи само CB пунило, дисперзија пунила у гуменој матрици је добра, а вредност прекидне чврстоће је највећа. Када се RP пунило дода CB пунилу у количини од 5 phr, добија се грубља површина композита као последица већих честица RP (око 1 mm) што има за последицу смањење вредности прекидне чврстоће са 17,9 на 15,9 MPa (табела 44).

4.5.7. FTIR анализа композита

FTIR спектри композита на бази NR/BR/SBR/CB/PRR бленди каучука пре и после γ–зрачења дате су на слици 58, а вредности таласних бројева карактеристичних апсорбционих трака дате су у табели 49. Присуство апсорбционе траке јаког интензитета у опсегу од 2917-2841 cm^{-1} указује на асиметричну и симетричну валенциону вибрацију C-H везе из $-CH_3$ и $-CH_2$ група. На 1454-1459 cm^{-1} и 1362-1370

cm^{-1} јавља се трака средњег интензитета која потиче од $-CH_2$ деформационих вибрација ван равни, што је у складу са резултатима других истраживачких група.

Апсорбциона трака у опсегу од 1362-1370 cm^{-1} потиче од C-H деформационих вибрација из NR-а, а присутна је и у спектру SBR и BR каучука [155]. На 706-720 cm^{-1} налази се апсорпциона трака за стирен а потиче од C-H деформационих вибрација винил групе ван равни. Карактеристична апсорпциона трака за моносупституисани бензенски прстен из SBR-а се налази на 700 cm^{-1}.



Слика 58. FT-IR спектри NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60/0) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) композита пре и после γ-зрачења на 200 kGy.

Након γ–зрачења композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука, све апсорбционе траке су померене ка вишим фреквенцијама за 10-20 cm^{-1}. Апсорбционе траке које потичу од валенционих вибрација $-CH_2$ група (2917-2841 cm^{-1}) композита на бази NR/BR/SBR/CB бленди каучука (слика 58) су након γ–зрачења померене ка вишим фреквенцијама. Ово показује да се број засићених $-CH_2$ група смањио због додатног умрежавања озраченог композита на бази NR/BR/SBR/CB бленди каучука. То значи да су активни атоми водоника уклоњени из $-CH_2$ група макромолекула током γ–зрачења, што је довело до стварања нових S-S веза између макромолекула уз

истовремено ослобађање H_2. Слично тумачење су дали Wang и сарадници у свом раду [171]. Супротно се дешава са композитима на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука. Сматра се да апсорбционе траке које се јављају у опсегу 600-700 cm^{-1} потичу од деформационих вибрацијама C-S-C и C-C веза, с тим што се апсорбциона трака која потиче од вибрације C-S везе због веће стабилности јавља на вишој фреквенцији у поређењу са апсорбционом траком која потиче од вибрације S-S веза [172]. Моносулфидне везе дају апсорбциону траку на око 700 cm^{-1}, док полисулфидне везе на око 660 и 600 cm^{-1}.

Табела 49. Карактеристичне апсорбционе траке у FTIR спектру NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60/0) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) композита пре и после γ-зрачења.

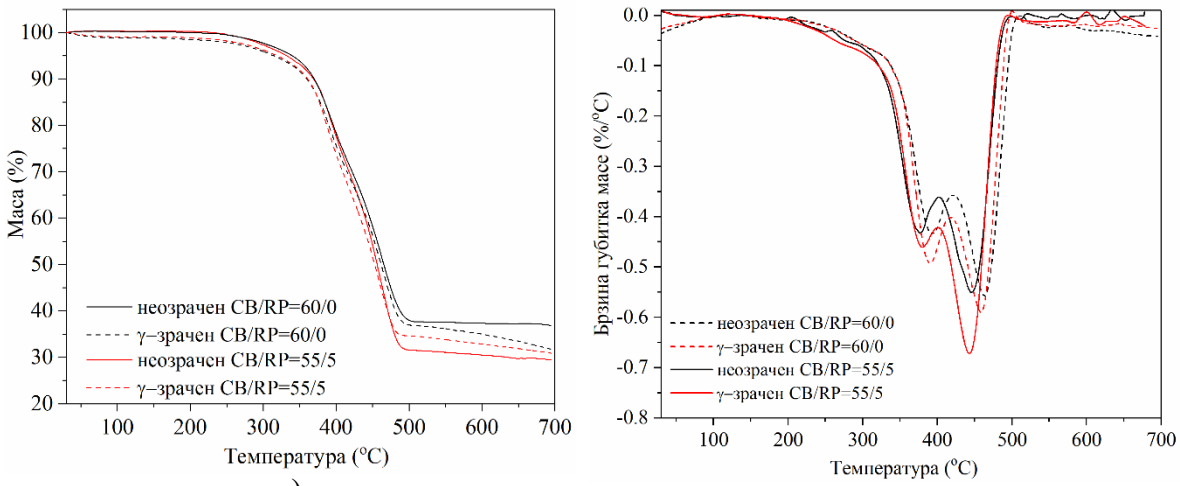
Таласни број (cm^{-1})				Карактеристичне групе	Компонента
γ-зрачење 0 kGy		γ-зрачење 200 kGy			
NR/BR/SBR (40/40/20)		NR/BR/SBR (40/40/20)			
CB/RP 60/0	CB/RP 55/5	CB/RP 60/0	CB/RP 55/5		NR, BR и SBR
2949	2955	2957	2955	CH_3 асиметричне и симетричне, симетричне C-H истезање у CH_2	
2909	2917	2915	2914		
2840	2841	2845	2849		
1454	1459	1475	1470	CH_2 деформације у равни C-H истезање ароматичног прстена	SBR и BR
1362	1370	1373	1461	CH_3 асиметрична, -CH_2 њихање	NR, BR и SBR
706	720	729 718	726 721	C-H деформације ван равни винила, ароматично C-C истезање, C-S-C везе у свим типовима гуме	SBR, NR и BR

На основу FTIR спектара испитиваних композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука, пре и после зрачења, види се да се апсорбционе траке јављују на 718 и 730 cm^{-1} и потичу од вибрација моносулфидне везе. У озраченим узорцима ове апсорбционе траке су јачег интензитета. Енергија дисоцијације сумпором умрежене структуре је најнижа у полисулфиду, затим следи у дисулфиду и моносулфиду. Дакле, повећани број дисулфидних и моносулфидних веза је повезан са бољом термичком

отпорношћу гуме [173]. Поред тога, смањење механичких својстава материјала услед термичког старења се приписује формирању новог умрежавања услед реакција непрореагованог система за умрежавање, као што су сумпор и убрзивачи после процеса термичког старења [174].

4.5.8. Термичка стабилност композита

Термогравиметријска анализа (TGA) се може користити за мерење термичке стабилности полимера и термичке деградације полимерних бленди и смеша [175, 176] због једноставности метода мерења губитка масе услед загревања. Термичка стабилност композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука је испитана пре и после γ–зрачења. Резултати су приказани у табели 50 и на слици 59.



а) б)

Слика 59. TG (а) и DTG криве (б) NR/BR/SBR/CB/RP композита пре и после γ–зрачења.

TGA криве композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) композита показују једностепену деградацију која се јавља у температурном опсегу 203,7-526,6°C и 203,7-497,1°C. Максималне вредности губитка масе забележене су на 377,1 и 445,9°C за композит на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) бленди каучука, и 380 и 443,5°C за композит на бази

NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука.

Са слике 59б може се видети да долази до преклапања пикова. Одговарајући губици масе су 62,3% и 68,1% (табела 50). Укупан губитак масе је већи за композит на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука и износи 70,4%, у поређењу са композитом на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) бленди каучука који износи 63,1%. Вредности за $T_{5\%}$ су веће за композит на бази NR/BR/SBR/CB/PR (40/40/20/60) бленди каучука, за око 2°C у поређењу са композитом на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука. Према Lee-у [150], DTG пик на 403, 485 и 501°C потиче од деградације NR, SBR и BR каучука. Међутим, на слици 59б појављује се један пик који је добијен преклапањем два пика. Први долази од NR каучука, а други од SBR и BR каучука јер су они међусобно мешљиви. Постојање само два пика се може објаснити процесом ко-вулканизације и формирањем нове "фазе" између NR, SBR и BR каучука [177].

Табела 50. Вредности за DTG пикове, температурне интервале, губитке масе и $T_{5\%}$ NR/BR/SBR/CB/RP композита, пре и после γ–зрачења.

NR/BR/SBR (phr)	CB/RP (phr)	Температурни интервал (°C)	Вредност DTG пика (°C)	Губитак масе (%)	$T_{5\%}$ (°C)	Укупни губитак масе (%)
0 kGy						
40/40/20	60/0	203,7-526,6	377,1	62,3	315,5	63,1
			445,9			
40/40/20	55/5	203,7-497,1	380,0	68,1	313,3	70,4
			443,5			
200 kGy						
40/40/20	60/0	122,9-225,1	171,5	1,8	287,3	68,3
		234,1-512,6	393,2	61,4		
			463,8			
40/40/20	55/5	128,3-208,2	164,7	1,2	295,1	69,1
		218,9-501,0	390,2	64,2		
			459,0			

Ефекти γ–зрачења на полимере могу укључивати хемијску модификацију (унакрсно повезивање, кидање ланаца итд.). Високоенергетско γ–зрачење је добро познато средство за модификацију полимера. Током зрачења, два процеса се одвијају истовремено у полимеру: умрежавање и цепање полимерних ланаца. Унакрсно повезивање између полимерних ланаца може побољшати термичку и хемијска отпорност, као и пуцање под напоном и димензиону стабилност. Интермолекуларне везе између полимерних ланаца се формирају умрежавањем. Степен умрежавања је пропорционалан дози зрачења. Присуство незасићених или реактивних група није неопходно за умрежавање током зрачења. С друге стране, деградација, као резултат јонизујућег зрачења, може негативно утицати на инжењерска својства полимера. Равнотежа између реакције унакрсног повезивања и цепања у полиолефинским ланцима, који су изложени високоенергетском зрачењу које производи слободне радикале, може резултирати добрим својствима и новим применама [178].

Током зрачења долази до деградације композита на бази NR/BR/SBR/CB/PR (40/40/20/60) и NR/BR/SBR/CB/PR (40/40/20/55/5) бленди каучука која се одвија у два корака: први се одвија у температурном опсегу 122,9-225,1°C и 128,3-208,2°C а настаје испаравањем уља за прераду са губитком масе од 1,8% и 1,2% (Табела 50). Одговарајући DTG максимуми се налазе на 171,5 и 164,7°C. Након тога BR, SBR и NR каучуци настављају деградацију до 501°C, и то је друга фаза деградације, која се јавља у температурном региону 234,1-512,6°C и 218,9-501,0°C и максималне вредности се добијају на 393,2 и 463,8 и 390,2 и 459,0°C за композите на бази NR/BR/SBR/CB/PR (40/40/20/60) и NR/BR/SBR/CB/PR (40/40/20/55/5) бленди каучука. Губици масе су 61,4% и 64,2%. Вредности за укупни губитак масе су приближни и износе 68,3% и 69,1%.

Ако се за критеријум термичке стабилности узме вредност за $T_{5\%}$, онда се може рећи да је озрачени узорак који садржи RP у CB/RP пунило стабилнији јер почиње да деградира на вишој температури (295,1°C) од узорка који садржи само CB као пунило (287,3°C). Поређењем вредности за $T_{5\%}$ неозраченог и озраченог NR/BR/SBR композита из табеле 49, може се видети да су вредности веће за неозрачене узорке. Тачније, узорак који садржи само CB пунило је термички најстабилнији јер има највећу

вредност за $T_{5\%}$ (315,5°C).

Такви резултати се такође могу тумачити кроз густину умрежавања композита. Густина умрежености је важан фактор који утиче на термичку стабилност умреженог композита. Већа густина попречних веза умреженог композита доводи до боље термичке стабилност, због већих вредности енергије активације потребне за термичку разградњу композита. Поређењем вредности густине умрежења композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука, види се да нема велике разлике између њих и износе 391 и 357 mol/dm^3 (табела 44), а то се огледа у вредностима T_5%, које се разликују за 2°C у корист композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) бленди каучука.

TGA испитивање указује на смањење термичке стабилност γ–озрачених композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/60) и NR/BR/SBR/CB/RP (40/40/20/55/5) бленди каучука, услед реакција цепања макромолекулских ланаца коришћених каучука. Узорак који садржи само CB пунило деградира на нижој температури за 28,2°C. За поређење, узорак који садржи 5 phr RP у CB/RP пунилу деградира на температури нижој за 18,2°C у поређењу са неозраченим узорцима.

5. ЗАКЉУЧЦИ

Предмет истраживања ове докторске дисертације било је вишескално структурирање еластомерних нано-композита на бази различитих прекурсора мреже: природног каучука (NR), стирен-бутадиен каучука (SBR) и полибутадиена (BR), као и њихових бленди (NR/BR/SBR). Истраживање је обухватало анализу утицаја састава полимерне матрице, типа и садржаја пунила (чађи – CB, рециклиране гуме – RR и гуменог праха – RP), као и параметара процесирања (температура, доза γ-зрачења) на структуру и својства умрежених еластомера. **Циљ истраживања** био је да се утврде релације између микроструктуре, реолошких и механичких својстава и термичке стабилности, уз посебан акценат на могућност примене рециклираних компоненти у функцији пунила.

Ради прегледности закључака они су подељени у шест целина, четири целине у складу са дискутованим добијеним резултатима, пета целина који се односи на испуњење циљева и хипотеза ове докторске дисертације и шеста целина која се односи на друштвену и еколошку оправданост истраживања. Закључци за композите NR/BR/SBR/CB/RR и NR/BR/SBR/CB/RP су због сличности обједињени у једну целину која носи ознаку 4.

1. NR/BR/SBR смеша каучука

- Mooney вискозитет NR/BR/SBR умреженог система опада са повећањем садржаја SBR каучука.
- Код система NR/BR каучука са повећањем садржаја SBR каучука вредности за M_L и M_H опадају а вредности за t_{s1} и t_{C90} расту. Вредности за CRI опадају.
- На основу механичких својстава испитиваних узорака, закључено је да најоптималнији однос каучука у смеши износи NR/BR/SBR=40/40/20 phr, с обзиром на то да су механичка својства тог узорка најприближнија вредностима за чисту NR/BR смешу.
- Након термо-оксидативног старења вредности за прекидну чврстоћу и прекидно издужење опадају у односу на узорке који нису подвргнути старењу а тврдоћа расте. Абразија је мања код NR/BR/SBR смеше каучука где је однос

појединачних каучука био (40/40/20) phr-а у односу на NR/BR смешу (50/50) док је код осталих испитиваних композита мања у односу на узорке који нису били подвргнути старењу.

- Након радијационог старења, вредности за прекидну чврстоћу у односу на неозрачене узорке су врло сличне када су испитивани материјали изложени дози зрачења од 200 kGy. Исто важи и за вредности за прекидно издужење. Наравно тврдоћа након зрачења расте и вредности се не мењају значајно са дозом зрачења.

2. NR/BR/SBR/CB композити (варирање садржаја CB-а)

- Mooney вискозитет NR/BR/SBR умреженог система расте са повећањем садржаја CB пунила, достижући максимум код узорка са 80 phr пунила, након чега нагло опада.
- Са додатком пунила у полимерну матрицу вредности за M_L и M_H расту док вредности за t_{s1} и t_{C90} опадају.
- Додатком пунила у NR/BR/SBR смешу вредности за прекидно издужење расту до узорка који садржи 60 phr пунила, а затим опадају. Тврдоћа код свих узорака расте као и густина са додатком пунила у полимерну матрицу. Абразија са додатком пунила опада до узорка који садржи 80 phr пунила.
- Након термо-оксидативног старења, вредности за прекидну чврстоћу и прекидно издужење опадају у односу на узорке који нису подвргнути старењу, а тврдоћа расте. Абразија је за 2 до 3 пута већа у односу на композите који нису били подвргнути старењу.
- Прекидна чврстоћа NR/BR/SBR/CB композита са порастом дозе зрачења и садржаја пунила генерално опада.

3. NR/BR/SBR/CB композити (варирање садржаја SBR-а)

- Са порастом садржаја SBR-а, M_L се смањује, што указује на пад иницијалне вискозности, док M_H остаје приближно константан до 40 phr, након чега благо опада. Вредност ts_1 је скоро непромењена до 60 phr, док се t_{c90} скраћује до 20

phr, затим стабилизује. CRI расте до 20 phr, што указује на убрзано умрежавање, а затим опада услед могућих промена у реактивности или морфологији система.

- SEM микрографија показује присуство шупљина као резултат лошег преноса напрезања између еластомерних ланаца и CB пунила. Низак поларитет гумене матрице и висока површинска енергија CB-а резултира лошом компатибилношћу и слабијим контактом између матрице и пунила што се одразило и на слабија механичка својства композитне смеше додатком SBR каучука.
- Механичка својства као што су: прекидна чврстоћа, прекидно издужење и тврдоћа, са додатком SBR каучука, су код NR/BR/SBR/CB композита који садржи 20 phr-а SBR каучука најближе вредностима за NR/BR композит.
- Након термо-оксидативног старења вредности за испитивана механичка својства су код NR/BR/SBR/CB композита који садржи 20 phr-а SBR каучука такође најближе вредностима за NR/BR композит.
- Након радијационог старења (100-600 kGy), прекидно издужење код свих NR/BR/SBR/CB композита са 60 phr-а чађи са повећањем дозе зрачења константно опада, док тврдоћа узорака рапидно расте чим се узорци озраче са 100 kGy, а даљим повећавањем дозе зрачења нема битнијих разлика у вредностима за тврдоћу. Најмање промене након озрачивања од 100 kGy показује узорак NR/BR/SBR/CB композита који садржи 40/40/20 phr-а појединачних каучука.
- Термичка деградација NR/BR/SBR композита на бази бленди каучука са 60 phr чађи се одвија у два корака: први корак деградације је испаравање уља за прераду или било које друге компоненте ниске тачке кључања (200-400°C) са губитком масе од 14,3-11,7% и други корак деградације који се јавља у температурном подручју од 400 до 500°C у коме долази до преклапања врхова кривих због процеса ко-вулканизације присутних каучука. Губици маса се крећу од 44,4% до 53,2%. Укупан губитак масе расте са порастом SBR каучука у NR/BR/SBR композиту.

4. NR/BR/SBR/CB/RR и NR/BR/SBR/CB/RP композити

- Својства композита на бази NR/BR/SBR/CB бленди каучука се значајно смањују са повећањем количине рециклираном гумом (RR) и рециклираног гуменог праха (RP). Ово се може објаснити разликом у величини честица рециклиране гуме, гуменог праха и чађи. Расподела честица рециклиране, гуменог праха и евентуално груписање ових честица унутар композита, могу утицати на својства композита која су повезана са унутрашњим расподелом напона.
- Додатак RR-а и RP-а у NR/BR/SBR/CB бленде каучука скраћује време почетка умрежавања, t_{s1} и оптимално време умрежавања, t_{c90} услед присуства више умрежених прекурсора и неизреагованих умрежавајућих средстава у мањим честицама рециклираног гуменог праха. RP смањује минимални обртни момент, M_L, али повећава максимални обртни момент, M_H и густину умрежавања NR/BR/SBR/CB композита, вероватно због веће површине и боље интеракције са NR/BR/SBR полимерном матрицом.
- Прекидна чврстоћа, модул при 100% издужења и прекидно издужење се смањују са повећањем удела RR и RP, због лоше адхезије RR и RP-а са NR/BR/SBR полимерном матрицом. Вредности тврдоће композита на бази NR/BR/SBR/CB/RP бленди каучука су веће у поређењу са NR/BR/SBR/CB блендама каучука без гуменог праха.
- Након термо-оксидативног старења, очекивано, прекидна чврстоћа и прекидно издужење опадају а тврдоћа расте. γ–зрачење изазива такође пад затезних својстава али је евидентно да су та својства боља него када се ради о термо-оксидационом старењу.
- Са повећањем садржаја RP-а пунила густина умрежења композита расте што је и потврђено карактеристичним параметрима бубрења.
- FTIR спектри NR/BR/SBR/CB, NR/BR/SBR/CB/RR и NR/BR/SBR/CB/RP композита показују карактеристичне пикове за SBR, NR и BR каучук. Све траке за узорак са RR-ом су померене за 7-15 cm^{-1} ка већим таласним бројевима што потврђује интеракцију између гуме и RR пунила. Код NR/BR/SBR/CB/RP

композита приметне су апсорпционе траке на 718 и 730 cm^{-1} које потичу од вибрација моносулфидне везе. У озраченим узорцима ове апсорбционе траке су јачег интензитета. Опсег апсорпције у FTIR спектру од 1451 cm^{-1} до 1455 cm^{-1} за ојачани композит на бази NR/BR/SBR бленди каучука, која је настала услед CH_2 деформационих вибрација у равни, потврђује постојање интеракције између полимерне матрице и пунила.

- Термичка деградација NR/BR/SBR/CB/RR и NR/BR/SBR/CB/RP композита се одвија у два степена. Први степен разлагања је у температурном интервалу од 140 до 212 ºC са губитком масе 1-1,2%, и потиче од испаравања уља за прераду. Други степен разлагања се јавља у температурном интервалу од 308 до 510ºC при чему се примећује преклапање пикова као последица процеса ко-вулканизације у испитиваним композитима. Озрачени композит који садржи RP у CB/RP пунило термички је стабилнији јер почиње да деградира на вишој температури (295,1°C) од узорка који садржи само CB као пунило (287,3°C).
- Вредности за E_a и E_{ar} се са додатком RR-а и RP-а опадају, али су свакако мање код NR/BR/SBR/CB/RR композита што говори да су ти композити енергетски повољнији. Међутим, циљ је био направити композит са сличним или истим механичким особинама које поседује композит само са CB пунилом а то је онај који садржи 5 phr-а било RR-а или RP-а у CB/RR или CB/RP пунилу.
- SEM микрографи композита на бази NR/BR/SBR/CB (40/40/20/60) бленди каучука показује униформну површину са много линија кидања, а гранање указује на већу прекидну чврстоћу. Када се RR или RP пунило дода CB пунилу у количини од 5 phr, добија се грубља површина композита као последица већих честица RP (око 1 mm) што има за последицу смањење вредности прекидне чврстоће.

5. Испуњавање предмета, циља и хипотеза дисертације

- Успешно су потврђене основна и две додатне хипотезе на којој се базирала ова дисертација а то је да нано-честице чађи у NR/BR/SBR/CB композиту утичу на ојачање и отпорност на γ–зрачење. Прекидна чврстоћа, модул при 100%

издужењу и тврдоћа се повећавају, док се прекидно издужење смањује са повећањем дозе зрачења, као и удела CB пунила. При већем садржају пунила, сва измерена својства се смањују, као резултат лоше дисперзије нано-честица CB у гуменој матрици. Употреба нано-честица чађи побољшала је механичка својства и отпорност на старење свих композита на бази бленди каучука након γ–зрачења. Са већим садржајем пунила, процес деградације ланаца (кидање ланца) постаје доминантнији од накнадног умрежавања током γ-зрачења.

- Добијени резултати потврђују да се чађ (CB) у NR/BR/SBR композитима може делимично заменити рециклираном гумом (RR) и рециклираним гуменим прахом (RP), без значајног нарушавања кључних механичких особина као што су тврдоћа, прекидна чврстоћа и прекидно издужење. Употребом ових секундарних ресурса омогућава се развој одрживијих и економски исплативијих еластомерних система, чиме се доприноси смањењу количине отпада вулканизоване гуме и унапређује еколошки профил производа. Ови резултати отварају могућност за широку практичну примену рециклираних материјала у савременој гумарској индустрији, уз очување тражених функционалних перформанси.

6. Друштвена и еколошка оправданост истраживања

- Узимајући у обзир континуирано генерисање отпада од вулканизоване гуме и ограничене могућности његовог третмана, ово истраживање нуди одржив приступ који повезује технолошку иновацију са еколошком свешћу. Делимичном заменом конвенционалног пунила (чађи) рециклираним компонентама (RR и RP), омогућава се смањење негативног утицаја на животну средину и продужава животни циклус отпадне гуме. Истовремено, оваква формулација умањује зависност од фосилних извора и омогућава развој еластомерних система чија је производња технолошки и економски приступачнија. Са становишта друштвене одговорности, овакви резултати подржавају транзицију ка циркуларној економији и отварају могућност за увођење еколошки одрживих материјала у широку индустријску примену.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. Findik F, Yilmaz R, Koksal T. Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers. Mater Des. 2004; 25: 269-276. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2003.11.003
2. Tangudom P, Thongsang S, Sombatsompop N. Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene–butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers. Mater Des. 2014; 53: 856-864. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.024
3. Burgaz E, Gencoglu O, Goksuzoglu M. Carbon black reinforced natural rubber/butadiene rubber and natural rubber/butadiene rubber/styrene–butadiene rubber composites: part I: rheological, mechanical and thermomechanical properties. Res Eng Struct Mater. 2019; 5(3): 233-247. http://dx.doi.org/10.17515/resm2019.74ma1123
4. Poompradub S, Tosaka M, Kohjiya S, et al. Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates. J Appl Phys. 2005; 97: 103529. https://doi.org/10.1063/1.1900927
5. Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected in real-time by wide-angle x-ray diffraction technique. Polymer. 2000; 41: 5423-5429. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00724-7
6. Huneau B. Strain-induced crystallization of natural rubber: a review of x-ray diffraction investigations. Rubber Chem Technol. 2011; 84: 425-452. https://doi.org/10.5254/1.3601131
7. Le Cam JB, Toussaint E. The mechanism of fatigue crack growth in rubbers under severe loading: the effect of stress-induced crystallization. Macromolecules. 2010; 43: 4708-4714. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma100042n
8. Mars WV, Fatemi A. Multiaxial stress effects on fatigue behavior of filled natural rubber. Int J Fatigue. 2006; 28: 521-529. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2005.07.040

9. Varkey JT, Augustine S, Groeninckx G, Bhagawan SS, Rao SS, Thomas S. Morphology and mechanical and viscoelastic properties of natural rubber and styrene butadiene rubber latex blends. J Polym Sci Polym Phys 2000; 38: 2189-2211. https://doi.org/10.1002/1099-0488(20000815)38:16<2189:AID-POLB120>3.0.CO;2-E
10. Legorju-jago K, Bathias C. Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. Int J Fatigue. 2002; 24: 85-92. https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00062-7
11. Mars WV, Fatemi A. Factors that affect the fatigue life of rubber: a literature survey. Rubber Chem Technol. 2004; 77: 391-412. https://doi.org/10.5254/1.3547831
12. Tee YL, Loo MS, Andriyana A. Recent advances on fatigue of rubber after the literature survey by Mars and Fatemi in 2002 and 2004. Int J Fatigue. 2018; 110: 115-129. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.01.007
13. Jovanović S, Jovanović V, Marković G, Samaržija-Jovanović S, Milićević Z, Marinović-Cincović M, Budinski-Simendić J. Elastomers based on NR/BR/SBR ternary rubber blend: morphological, mechanical and thermal properties. Chem Ind Chem Eng Q. 2019; 25(1): 31-38. https://doi.org/10.2298/CICEQ171106016J
14. Saboor FH, Safajou-Jahankhanemlou M. Ternary NR/BR/SBR rubber blend in the presence of nano additives. Adv J Chem A. 2022; 5(3): 208-214. https://doi.org/10.22034/ajca.2022.333331.1304
15. Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, Hilali M, Rafik M, Elharfi A. Polymer composite materials: a comprehensive review. Compos Struct. 2021; 262: 113640. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640
16. Jovanović S, Samarzija-Jovanović S, Marković G, Jovanović V, Adamović T, Marinović-Cincović M. Ternary NR/BR/SBR rubber blend nanocomposites. J Thermoplast Compos Mater. 2018; 31: 265-287. https://doi.org/10.1177/0892705717697778
17. Hadi FA, Kadhim RG. A study of the effect of nano zinc oxide on cure characteristics and mechanical properties of rubber composites. J Phys Conf Ser. 2019; 1234: 012043. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1234/1/012043

18. Khan SU, Ahmed A, Ali S, Ayub A, Shuja A, Shahid MA. Use of scrapped rubber tires for sustainable construction of manhole covers. J Renew Mater. 2021; 9(5): 1013-1029. https://doi.org/10.32604/jrm.2021.014344
19. Ganjian E, Khorami M, Maghsoudi AA. Scrap-tyre-rubber replacement for aggregate and filler in concrete. Construct Build Mater. 2009; 23(5): 1828-1836. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.09.020
20. Islam MMU, Li J, Wu YF, Roychand R, Saberian M. Design and strength optimization method for the production of structural lightweight concrete: an experimental investigation for the complete replacement of conventional coarse aggregates by waste rubber particles. Resour Conserv Recycl. 2022; 184: 106390. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106390
21. Đekić P, Radenković G. The influence of the share of recycled tire on the rubber mixture properties. Hem Ind. 2010; 64:247-252. https://doi.org/10.2298/HEMIND091221026D
22. Sunday D, Ogunniyi S, Mureyani M. Properties of rubber vulcanized containing powdered vulcanized waste. Iran Polym J. 2001; 10(3): 143-147.
23. Marković G, Marinović-Cincović M, Jovanović V, Kojić D, Vukić N, Samaržija-Jovanović S, Budinski-Simendić J. The properties of composites based on NR/CSM rubber blend and waste rubber powder. J Chem Technol Environ. 2017; 13: 1-5. https://doi.org/10.7251/ghte1713001m
24. Jovanović V, Uticaj nanočestica punila na svojstva elastomernih materijala dobijenih od različitih prekursora mreža, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2010.
25. Dušek K, Dušková-Smrčková, M. Network structure formation during crosslinking of organic coating systems. Progress in Polymer Science, 2000; 25(9): 1215-1260. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00028-9
26. Wenz G, Han BH, Muller A, Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes, Chem. Rev. 2006; 106: 782-817. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr970027%2B
27. Botros S, Tawfic M, Compatibility and thermal stability of EPDM-NBR elastomer blends. Journal of Elastomers and Plastics 2005; 37: 299-317. https://doi.org/10.1177/0095244305050004

28. Botros S, Tawfic M, Preparation and characteristics of EPDM/NBR rubber blends with BIIR as compatibilizer. Polymer-Plastics Technology and Eng., 2005; 44: 209-227. https://doi.org/10.1081/PTE-200048518
29. Hanafi I, Tan S, Poh B, Curing and Mechanical Properties of Nitrile and Natural Rubber Blends. Journal of Elastomer and Plastics, 2001; 33: 251-262. https://doi.org/10.1106/DQN6-QXA0-UC3W-U45H
30. Botros S, Tawfic M, Synthesis and Characteristics of MAH-g-EPDM Compatibilized EPDM/NBR Rubber Blends. Journal of Elastomers and Plastics 2006; 38: 349-365. https://doi.org/10.1177/0095244306065889
31. Budinski-Simendić J, Plavšić MB, Nelinearna visokoelastičnost elastomernih materijala, Zbornik radova Naučno-stručnog savetovanja Pneumatici 2004, oktobar, Beograd, str. 133-140.
32. Jovanović Z, Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
33. Budinski-Simendić J, Špirkova M, Dusek K, Dikić T, Radičević R, Prendžov S, Krakovsky I, Ilavsky M. The properties of dangling chain-networks prepared by cyclotrimerization of telechelic diisocyanates, Mat. Science Forum, 2006; 518: 399-404. https://www.scientific.net/MSF.518.399
34. Yahya YR, Azura A, Ahmad Z. Effect of curing systems on thermal degradation behaviour of natural rubber (SMR CV 60). Journal of Physical Science, 2011; 22(2), 1–14. http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.1419.5683
35. Rabek J, Ranby B, Role of singlet oxygen in photo-oxidative degradation and photostabilization of polymers. Polym. Eng. Sci., 2004; 15: 40–43. https://doi.org/10.1002/pen.760150107
36. Sae-Oui P, Sirisinha C, Hatthapanit K. Effect of blend ratio on aging, oil and ozone resistance silica-filled chloroprene rubber/natural rubber (CR/NR) blends. Express Polymer Letters. 2007; 1(1): 8–14. http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.3
37. Vinod V, Varghese S, Kuriakose B. Rubber–aluminium powder composites: effect of heat, ozone and high energy radiation. Polymer Degradation and Stability, 2002; 75(3): 405–412. http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00228-2

38. Carwile LC, Hoge HJ. Thermal conductivity of soft vulcanized natural rubber, selected values. Rubber Chemistry and Technology, 1966; 39(1): 126–131. https://doi.org/10.5254/1.3544824
39. Budinski-Simendić J. Provera teorija nastajanja i gumolike elastičnosti polimernih mreža na modelnim poli(uretan-izocijanuratnim) sistemima, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1996.
40. Плавшић М, Полимерни материјали, Научна књига Београд, 1996.
41. Gugumus F, Advances in the stabilization of polyolefins. Polymer Degradation & Stability, 1989; 24: 289–301. https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90039-6
42. Mohamed MA. Swelling characteristics and application of gamma-radiation on irradiated SBR-carboxymethylcellulose (CMC) blends, Arabian Journal of Chemistry 2012; 5 (2): 207–211. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.014
43. Hamed GR, Zhao J. Tensile Behavior after Oxidative Aging of Gum and Black-Filled Vulcanizates of SBR and NR, Rubber Chem.Technol., 1999; 72 (4): 721-730. https://doi.org/10.5254/1.3538829
44. Sirisinha C, Baulek-Limcharoen S, Thunyarittikorn J. Changes in Morphology and Properties of NR-NBR Blends: Effect of Viscosity Ratio Modified by Liquid Natural Rubber and Epoxidised Liquid Natural Rubber, Plast. Rubber Compos., 2001; 30 (7): 314-317. https://doi.org/10.1179/146580101322913400
45. Koshy AT, Kuriakose B, Thomas S. Studies on the Effect of Blend Ratio and Cure System on the Degradation of Natural Rubber Ethylene-Vinyl Acetate Rubber Blends. Polym. Degrad. Stab. 1992; 36; 137-147. https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90150-4
46. Gamlath GRVS, Wijesinghe HGIM, Senevirathna AMWK, Edirisinghe DG. Effect of Mixing Method on Properties of Natural Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blend Composites Reinforced with Silica Extracted from Rice Husk Ash. Proceedings of the International Research Conference of Uva Wellassa University, July 29-30, 2020, p. 416.
47. George KE, Joseph R, Francis DJ, Thomas TK. Modification of Butadiene-Acrylonitrile Rubber/Poly(vinyl chloride) Blend Using Natural Rubber, Styrene-Butadiene Rubber,

and Polybutadiene Rubber, Polym. Eng. Sci., 1987; 27 (15): 1137-1140. https://doi.org/10.1002/pen.760271505

48. Mallik AK, Shah RD. Studies on Natural Rubber Polybutadiene Blends for v-Belt Base Compounds, Indian Rubber Manufacturers' Research Association, Thana, 1983, p. 31-43.
49. Budrugeac P. Thermooxidative Degradation of Some Nitrile-Butadiene Rubbers, Polym. Degrad. Stabil., 1992; 38 (2): 165-172. https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90010-3
50. Ciutacu S, Budruqeac P, Segal E. Thermooxidative Degradation of Nitrile-Butadiene Rubber, J. Therm. Anal., 1991; 37 (6): 1179- 1191. https://doi.org/10.1007/bf01913853
51. Hewitt N, Compounding Precipitated Silica in Elastomers: Theory and Practice, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2007, p. 530.
52. Manshaie R, Nouri Khorasani S, Jahanbani Veshare S, Rezaei Abadchi M. Effect of electron beam irradiation on the properties of natural rubber (NR)/styrene–butadiene rubber (SBR) blend. Radiation Physics and Chemistry, 2010; 80(1): 100-106. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.015
53. Celina M, Gillen K.T, Wise J, Clough RL. Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins. Polymer Degradation and Stability, 1998; 61(2):231-244. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00142-0
54. Thomas S, Gupta B, De SK. Mechanical properties, surface morphology and failure mode of γ-ray irradiated blends of polypropylene and ethylene-vinyl acetate rubber. Polymer Degradation and Stability, 1987; 18 (3): 189-195. https://doi.org/10.1016/0141-3910(87)90001-2
55. Rivaton A, Cambon S., Gardette JL. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005; 227(3): 357–368. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.009
56. Celette N, Stevenson I, David L, Vigier G, Seytre G. Irradiation effects on the relaxation behaviour of EPDM elastomers. Polymer International, 2004; 53: 495–505. https://doi.org/10.1002/pi.1425

57. Marković, G., Marinović-Cincović, M., Samaržija-Jovanović, S., Jovanović, V., Budinski-Simendić, J. (2020). Crosslinking of Polymers: Rubber Vulcanization. In: Gutiérrez, T.J. (eds) Reactive and Functional Polymers Volume Two. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45135-6_5
58. Chough S, Chang D. Kinetics of sulphur vulcanization of NR, BR, SBR and their blends using a rheometer and DSC, Journal of applied polymer science, 1996; 61: 449-454. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960718)61:3<449::AID-PP7>3.0.CO;2-I
59. Coran AY. Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements. Journal of Applied Polymer Science 2003:87: 24-30. https://doi.org/10.1002/app.11659
60. Coran AY. Vulcanization. Part VII. Kinetics of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence of Delayed-Action Accelerators. Rubber Chem Technol, 1965; 38: 1-14. https://doi.org/10.5254/1.3535628
61. Morrison N, Porter M. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization. Rubber chemistry and technology, 1984; 57(1): 63–85. https://doi.org/10.5254/1.3536002
62. Diez J, Bellas R, López J, Santoro G, Marco C, Ellis G. Study of the crosslink density, dynamo-mechanical behaviour and microstructure of hot and cold SBR vulcanizates. Journal Polymer Research, 2010; 17(1): 99–107. https://doi.org/10.1007/s10965-009-9295-6
63. Woo C, Kim W, Park H, Lee S. Reliability Evaluation of Rubber Component. Asian Journal of Chemistry, 2013; 25(9): 5133–5137. https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.F4
64. George SC, Ninan KN, Groeninckx G, Thomas S. Styrene–butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, (2000; 78(6): 1280-1303. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001107)78:6<1280::AID-APP150>3.0.CO;2-S
65. Picheau E, Amar S, Derré A, Pénicaud A, Hof F. An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. Chem. A Eur. J. 2022; 28-56. https://doi.org/10.1002/chem.202200117

66. Khodabakhshi S, Fulvio PF, Andreo E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. Carbon 2020; 162: 604-649. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.058
67. Fernandez R, Ibarretxe J, Guraya T, Iturrondobeitia M. Methodology to classify the shape of reinforcement fillers: optimization, evaluation, comparison, and selection of models. Journal of Materials Science 2017; 52(1): 569-580. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0354-1
68. Wang M. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled. Vulcanizates Rubber Chem Tech 1998; 71: 520-589. https://doi.org/10.5254/1.3538492
69. Okel T, Waddell W. Silica Properties/Rubber Performance Correlation. Carbon Black-Filled Rubber Compounds. Rubber Chem Technol 1994; 67: 217-236. https://doi.org/10.5254/1.3557523
70. Gruber T, Zerda T, Gerspacher M. 3D Morphological Characterization of Carbon-Black Aggregates Using Transmission Electron Microscopy, Rubber Chem Technol, 1994; 67 (2): 280-287. https://doi.org/10.5254/1.3538674
71. Frolich J, Goritz D. Surface Characterization of Carbon Blacks. KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 1998; 5: 370- 375.
72. Jovanović S, Samaržija-Jovanović S, Marković G, Jovanović V, Adamović T, Marinović-Cincović M, Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black, Composites Part B: Engineering, 2016; 98: 126-133. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.060
73. Balasooriya W, Schrittesser B, Pinter G, Schwarz T, Conzatti L. The Effect of the Surface Area of Carbon Black Grades on HNBR in Harsh Environments. Polymers. 2019; 11(1):61. https://doi.org/10.3390/polym11010061
74. Wollf S, Wang M, Tan E. Filler-elastomer interaction VII: Study on bond rubber. Rubber Chem Technol 1993; 66: 163–77.
75. Kohls DJ, Beaucage G. Rational design of reinforced rubber. Current Opinion in Solid State and Materials Science 2002; 61: 83–194.

https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00073-6

76. Heinrich G, Dumler HB. Wet skid properties of filled rubbers and the rubber-glass transition, Rubber Chem. Technol 1997; 71: 53-61. https://doi.org/10.5254/1.3538471
77. Evans LR, Waddell WH. Ultra-high reinforcing precipitated silica for tire and rubber applications, Kautsch. Gummi Kunstst. 1995; 48: 718-723.
78. Chin HC, Sabu T, Laly P, Jithin J, Hanna M. Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites, Royal Society of Chemistry, 2013; 2: 73-111.
79. Mostafa A, Abouel-Kasem A, Bayoumi MR, El-Sebaie MG. Rubber-Filler Interactions and Its Effect in Rheological and Mechanical Properties of Filled Compounds, J. Test. Eval. 2010, 38(3): 347-359. https://doi.org/10.1520/JTE101942
80. Eckelmann W, Reichenbach D, Sempf H, Kautsch. Gummi Kunstst. 1969; 22: 5.
81. Marković G, Marinović-Cincović M, Jovanović V, Samaržija-Jovanović S, Budinski-Simendić J. Gamma irradiation aging of NBR/CSM rubber nanocomposites. Composites Part B: Engineering. 2012; 43(2): 609-615. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.11.056
82. Ren T, Wan C, Song P, Rodrigue D, Zhang Y, Wang S. Thermo-oxidative degradation behavior of natural rubber vulcanized by different curing systems. Chemical Engineering Science 2024; 295: 120147. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120147
83. Morrell PR. Patel M. Skinner AR. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. Polym Test 2003; 22: 651-656. https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00171-X
84. Choi SS. Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with EV cure system by thermal aging, J. Appl. Polym. Sci, 2000; 75: 1378-1384. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000314)75:11<1378::AID-APP9>3.0.CO;2-I
85. Zheng W, Wu Y, Yang W, Zhang Z, Zhang L, Wu S. A combined experimental and molecular simulation study of factors influencing the selection of antioxidants in butadiene rubber. J. Phys. Chem. B, 2017; 121: 1413-1425.

https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcb.6b12339

86. Giurginca M, Zaharescu T. Kinetic study of thermo-oxidative degradation of trans-polyalkenamers. Polym. Degrad. Stabil, 2002; 75: 267-271. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00229-4
87. Glanville LM, Milner PW. New oligomer-bound antioxidants in natural rubber/polybutadiene rubber and natural rubber/styrene–butadiene rubber blends, Plast. Age, 1957; 48: 1059. http://dx.doi.org/10.1002/app.20427
88. Shao H, Guo Q, He A. Evolution of crosslinking networks structure and thermo-oxidative aging behavior of unfilled NR/BR blends with TBIR as extra functional compatibilizer, Polymer Testing 2022; 115: 107715. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107715
89. Lu L, Luo K, Yang W, Zhang S. Wang W, Xu H, Wu S. Insight into the anti-aging mechanisms of natural phenolic antioxidants in natural rubber composites using a screening strategy based on molecular simulation, RSC Advances, 2020; 36: 21318-21327. https://doi.org/10.1039/D0RA03425H
90. Guo L, Lv D, Ren D, Qu L. Wang W, Hao K, Guo X, Chen T, Sun J, Wang C, Liu H. Effectiveness of original additives in waste rubbers for revulcanization after reclamation with a low-temperature mechanochemical devulcanization method. Journal of Cleaner Production, 2021; 297: 1-10. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126620
91. Xu J, Zhang A, Zhou T, Cao X, Xie Z. A study on thermal oxidation mechanism of styrene–butadiene–styrene block copolymer (SBS). Polymer Degradation and Stability 2007; 92(9): 1682-1691. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.008
92. Erizal, Abbas E, Sukaryo SG., Barleany DR. Synthesis and Characterization Superabsorbent Hydrogels of Partially Neutralized Acrylic Acid Prepared Using Gamma Irradiation; Swelling and Thermal Behavior. Indones. J. Chem. 2015; 15: 281–287. https://doi.org/10.22146/ijc.21197

93. Ashfaq A, Clochard M-C, Coqueret X, Dispenza C, Driscoll MS, Ulański P, Al-Sheikhly M. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. Polymers. 2020; 12(12): 2877. https://doi.org/10.3390/polym12122877
94. Naikwadi AT, Sharma BK, Bhatt KD, Mahanwar PA. Gamma Radiation Processed Polymeric Materials for High Performance Applications: A Review. Frontiers in Chemistry, 2022; 10: 837111. https://doi.org/10.3389/fchem.2022.837111
95. Rouif S. Radiation Cross-Linked Polymers. Recent Developments and New Applications. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. Section B: Beam Interactions Mater. Atoms 2005; 236: 68–72. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.252
96. Cleland MR, Parks LA, Cheng S. Applications for Radiation Processing of Materials. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. Section B: Beam Interactions Mater. Atoms 2003; 208: 66–73. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00655-4
97. Lou W, Xie C, Guan X. Understanding radiation-thermal aging of polydimethylsiloxane rubber through molecular dynamics simulation. Npj Materials Degradation, 2022; 6(1):1-10. https://doi.org/10.1038/s41529-022-00299-1
98. Palmas P, Colsenet R, Lemarié L, Sebban M. Ageing of EPDM elastomers exposed to γ-radiation studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR. Polymer, 2003; 44(17): 4889-4897. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00476-2
99. Brandrup J, Bittner M, Michaeli W, Menges G. Recycling and Recovery of Plastics, Hanser Verlag, Munich, Germany 1995.
100. Van Beukering PJ, Janssen MA. Trade and recycling of used tyres in Western and Eastern Europe. Resources, Conservation and Recycling, 2001; 33: (4), 235-265. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00082-9
101. Sienkiewicz M, Janik H, Borzędowska-Labuda K, Kucińska-Lipka J. Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. Journal of Cleaner Production, 2017; 147: 560-571. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.121

102. Erman B, Mark JE. The Molecular Basis of Rubberlike Elasticity, in Science and Technology of Rubber, Eds. James E. Mark, Burak Erman, and Frederick R. Eirich, Second Edition, Academic Press, 1994. pp.189-210. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-051667-7.50009-3

103. Hodolič J, Stević M, Vukelić Đ, Zajac A. Scrap tire recycling and processing, 3. Конфренција о калитету живота, Крагујевац, 13.-15. мај 2008.

104. Treloar LRG. The Physics of Rubber Elasticity, 3rd Edition, Oxford University Press, 2005.

105. Okuda M, Hatano Y. Method of Desulfurizing Rubber by Ultrasonic Wave, patent JPS62121741A. 1987.

106. Ђекић П, Анализа утицаја рециклираног гуменог праха на својства и структуру гумених смеша, Докторска дисертација, Машински факултет, Универзитет у Нишу, 2017.

107. Ramarad S, Khalid M., Ratnam C, Chuah AL, Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. Progress in Materials Science, 2015; 72: 100-140. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004

108. Forrest, Martin J. Recycling and Re-use of Waste Rubber, Berlin, Boston: De Gruyter, 2019. https://doi.org/10.1515/9783110644142

109. Dierkes W. Surface activated rubber crumb: A new development in rubber recycling, Journal of Elastomers & Plastics, 1996; 28(3): 257-278. https://doi.org/10.1177/009524439602800305

110. Smith F, Daniels E, Teotia A. Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires. Resources, Conservation and Recycling, 1995; 15(2): 133-144. https://doi.org/10.1016/0921-3449(95)00036-I102

111. Yehia AA, Mull MA, Ismail MN, Hefny YA, Abdel-Bary EM. Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates. Journal of Applied Polymer Science, 2004; 93(1): 30-36. https://doi.org/10.1002/app.20349103

112. Du M, Guo B, Jia D. Effects of Thermal and UV-induced Grafting of Bismaleimide on Mechanical Performance of Reclaimed Rubber/Natural Rubber Blends. J Polym Res 2005; 12: 473–482. https://doi.org/10.1007/s10965-005-3046-0
113. Goodyear, C., U.S. Patent 3 633, 1844
114. Misin VM, Nabok AA, Zakharov AA, Krivandin AV, Krikunova NI, Volkov VA, Voronkov MV, Pozin SI, Buryak AK, Tarasov AE, et al. New Explosive-Circulation Technology of Tire Recycling for the Production of Crumb Rubber with Modified Surface. Polymers. 2025; 17(9):1260. https://doi.org/10.3390/polym17091260
115. Swor RA, Jensen LW, Budzol M. Ultrafine Recycled Rubber, Rubber Chemistry and Technology, 1980; 53(5):1215-1225. https://doi.org/10.5254/1.3535089
116. Burford RP, Pittolo M. Characterization and performance of powder rubber, Rubber Chemical Technology, 1982; 55 (5): 1233–1249. https://doi.org/10.5254/1.3535928
117. Baranwal K, Rogers JW. Catalytic regeneration of rubber: Part 1. Polychloroprene, The 154th ACS Rubber Division Meeting, Nashville, TN, USA, 1998.
118. Đekić P, Temeljkovski D, Nusev S, Rančić B. Modern waste tyre recycling system, Proceedings of the 7th International Conference on Research and Development of Mechanical Elements and Systems, April 27-28, 2011. Zlatibor, Serbia, pp. 57-62.
119. Khait K. Tire Rubber Recycling by Mechanochemical Processing, in Rubber Recycling. Eds. Khait De SK, Isayev A, Khait K. Boca Raton, CRC Press. 2005. pp. 155-188.
120. Schaefer R, Isringhaus RA. Reclaimed Rubber. In: Morton, M. (eds) Rubber Technology. Springer, Boston, MA. 1987. pp. 505-517. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7823-9_18
121. Rodgers B, Tallury SS, Klingensmith W. Rubber Compounding. 1-65. https://doi.org/10.1002/0471238961.1821020211120914.a01.pub4

122. Rajan V, Dierkes W, Joseph R, Noordermeer J. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. Progress in Polymer Science, 2006; 31(9): 811-834. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.003

123. Rodgers B, Waddell WH, Solis S, Klingensmith W. Rubber Compounding. https://doi.org/10.1002/0471238961.1821020211120914.a01.pub2

124. Sombatsompop N. Dynamic mechanical properties of SBR and EPDM vulcanisates filled with cryogenically pulverized flexible polyurethane foam particles. Journal of Applied Polymer Science, 1999. 74(5): p. 1129-1139. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991031)74:5<1129::AID-APP9>3.0.CO;2-Q

125. Chiu HT, Tsai PA. Aging and mechanical properties of NR/BR blends. J. Mater. Eng. Perform. 2006; 15: 88-94. https://doi.org/10.1361/105994906X83448

126. Bhattacharya M, Bhowmick AK, Polymer–filler interaction in nanocomposites: New interface area function to investigate swelling behavior and Young's modulus, Polymer. 2008; 49(22): 4808-4818. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.002

127. Wang MJ, Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, Rubber Chem Technol 1998; 71: 520-589. https://doi.org/10.5254/1.3538492

128. Jovanović V, Samaržija-Jovanović S, Budinski-Simendić J, Marković G, Marinović-Cincović M. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. Composites Part B: Engineering, 2013; 45(1); 333-340. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.020

129. Palmgren H, Processing Conditions in the Batch-Operated Internal Mixer. Rubber Chemistry and Technology 1975; 49: 462-494. https://doi.org/10.5254/1.3547462

130. Marković G, Radovanović B, Marinović-Cincović M, Budinski-Simendić J. Investigations of SBR/CSM blends reinforced by carbon black. Kautsch Gummi Kunst 2006: 5; 251–255.

131. Wollf S, Gorl U, Wang MJ, Wollf W. Silane modified silicas-silica-based tread compounds. European Rubber Journal, 1994:16(1); 16–19.

132. Popović RS, Plavšić M. Blends of dissimilar rubbers-cure characteristics and vulcanizate properties of NR:MQ blends. Kautsch Gummi Kunst 1991; 44(4): 336–40.

133. Marković G, Marinović-Cincović M, Jovanović V, Samaržija-Jovanović S, Budinski-Simendić J, in Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs, S. Thomas, C. Chan, L. Pothen, K.R. Rajisha, H. Maria Eds., RSC Polym. Chem. Ser. 7, 2013, pp. 1-27.

134. Goyanes S, Lopez C, Rubiolo G, Quasso F, Marzocca A. Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends. European Polymer Journal, 2008; 44(5): 1525-1534. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.02.016142

135. Mushtaq A, Mukhtar HB, Shariff AM. Blending Behavior of Polymeric Materials and Amines in Different Solvents, International Journal of Chemical Engineering and Applications 2014: 5 (2); 127-132. http://dx.doi.org/10.18178/IJCEA

136. Ngudsuntear C, Limtrakul S, Vatanatham T, Wichien AN, Rempel GL, Arayapranee W. Effect of Blend Ratio on Cure Characteristics, Mechanical Properties, and Aging Resistance of Silica-filled ENR/SBR Blends. International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies 2014: 5 (1); 11-24. http://tuengr.com/V05/0011.pdf

137. Mohd Azizi Nawawi, Sim Lai Har, Chan Chin Han, Miscibility of Polymer Blends Comprising Poly (Ethylene Oxide)-Epoxidized Natural Rubber. International Journal of Chemical Engineering and Applications 2012; 3(6): 410-412. http://dx.doi.org/10.18178/IJCEA

138. Woods RJ, Pikaev AK. Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing, John Wiley & Sons, Inc., 1994.

139. Moustafa A, Mounir R, El Miligy A, Mohamed MA. Effect of gamma irradiation on the properties of natural rubber/styrene butadiene rubber blends. Arabian Journal of Chemistry, 2016; 9: S124-S129. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.02.020

140. Kourki H, Mortezaei M, Navid Famili MH. Filler networking in the highly nanofilled systems. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2016; 29(8): 1047-1063. https://doi.org/10.1177/0892705714556830

141. Soltmen U. Stereoregulyamye kauchuki, chast 2, Mir, Moskva, 1981.

142. Marković G, Marinović-Cincović M, Tanasić LJ, Jovanović V, Samaržija-Jovanović S, Vukić N, Budinski-Simendić J. The influence of nano silica particles on gamma-irradiation ageing of elastomers based on chlorosulphonated polyethylene and acrylonitrile butadiene rubber. Russ. J. Phys. Chem. 2011; 85: 2410–2415. https://doi.org/10.1134/S0036024411130139

143. Setua DK, Awasthi R, Kumar S, Prasad M, Agarwal K. Scanning electron microscopy of natural rubber surfaces: quantitative statistical and spectral texture analysis using digital image processing. Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. Méndez-Vilas A. Díaz J. (Eds.), 2010. Formatex, 2010, p. 1642-1652.

144. Poh BT, Jalaluddin Mohd. Tensile, Tear and Swelling Properties of ENR50/SBR Blend. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2000; 46(3–4): 663–672. https://doi.org/10.1080/00914030008033904

145. Riyajan SA, Chaiponban S, Chusri S, Voravuthikuncha SP, Mechanical properties and cure test of a natural rubber/poly(vinyl alcohol) blend. Rubber Chem. Technol. 2012; 85: 147-156. https://doi.org/10.5254/1.3673424

146. Botros SH, Moustafa AF, Ibrahim SA. Improvement of the homogeneity of SBR/NBR blends using polyglycidylmethacrylate-g-butadiene rubber. Journal of Applied Polymer Science, 2006; 99(4), 1559-1567. https://doi.org/10.1002/app.22183

147. Jovanović S, Samaržija-Jovanović S, Jovanović V, Marković G, Vujaković J, Marinović-Cincović M. Use of recycled rubber in carbon black as a filler in ternary blends of NR/BR/SBR for the automotive tire industry. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2024; 30(5); 1341-1356. https://doi.org/10.1002/vnl.22128

148. Chiu HT, Tsai PA. Aging and mechanical properties of NR/BR blends. J. Mater. Eng. Perform. 2006; 15: 88-94. https://doi.org/10.1361/105994906X83448

149. Luo R, Kang D, Huang C, Yan T, Li P, Ren H, Zhang Z. Mechanical Properties, Radiation Resistance Performances, and Mechanism Insights of Nitrile Butadiene Rubber Irradiated with High-Dose Gamma Rays. Polymers. 2023; 15(18): 3723. https://doi.org/10.3390/polym15183723

150. Lee YS, Lee WK, Cho SG, Kim I, Ha CS. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: a model study on NR/SBR/BR system. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007; 78: 85–94. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.05.001

151. Wang X, Feng N, Chang S, Effect of precured degrees on morphology, thermal, and mechanical properties of BR/SBR/NR foams. Polym Compos 2013; 34: 849-859. https://doi.org/10.1002/PC.22489

152. Motiee F, Taghvaei-Ganjali S, Malekzadeh M, Investigation of correlation between rheological properties of rubber compounds based on natural rubber/styrene-butadiene rubber with their thermal behaviors, Int. J. Ind. Chem. 2013; 4: 16-24. https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-16

153. Khan SU, Ahmed A, Ali S, Ayub A, Shuja A, Shahid MA. Use of scrapped rubber tires for sustainable construction of manhole covers. J Renew Mater. 2021; 9(5):1013-1029. https://doi.org/10.32604/jrm.2021.014344

154. Dobrotă, D., Dobrotă, G., & Dobrescu, T. (). Improvement of waste tyre recycling technology based on a new tyre marking. Journal of Cleaner Production, 2020; 260: 121141. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121141

155. Ismail HR, Nordin R. Noor AMd. The comparison properties of recycled rubber powder, carbon black, and calcium carbonate filled natural rubber compounds. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2002; 41(5): p. 847-862. https://doi.org/10.1081/PPT-120014392

156. Zulkepli, N.N., H. Ismail, and A. Rashid, Effects of different particle sizes of recycled acrylonitrile-butadiene rubber and its blend ratios on mechanical and morphological properties and curing characteristics of SBR/NBR blends. Iran Polym J 2009; 18(2): 139-148. https://www.sid.ir/En/Journal/ViewPaper.aspx?ID=131283

157. Bakošová A, Bakošová D, Dubcová P, Klimek L, Dedinský M, Lokšíková S. Effect of Thermal Aging on the Mechanical Properties of Rubber Composites Reinforced with Carbon Nanotubes Polymers 2025; 17(7): 896. https://doi.org/10.3390/polym17070896

158. Samaržija-Jovanović S, Jovanović V. Određivanje energija aktivacije procesa umrežavanja i razmrežavanja materijala na bazi NBR i EPDM kaučuka reometarskom metodom. Svet Polimera. 2004; 7(3): 81-84.

159. Sunday D, Ogunniyi S, Mureyani M. Properties of rubber vulcanized containing powdered vulcanized waste. Iran Polym J. 2001; 10(3): 143-147.

160. Marković G, Veljković O, Marinović-Cincović M, Jovanović V, Samaržija-Jovanović S, Budinski-Simendić J. Composites based on waste rubber powder and rubber blends: BR/CSM. Composites Part B: Engineering, (2013); 45(1): 178-184. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.08.013

161. Abdelsalam AA, Araby S, El-Sabbagh SH, Abdelmoneim A, Hassan MA. Effect of carbon black loading on mechanical and rheological properties of natural rubber/styrene–butadiene rubber/nitrile butadiene rubber blends. J Thermoplast Compos Mater. 2021; 34(4): 490-507. https://doi.org/10.1177/0892705719844556

162. Planes E, Chazeau L, Vigier G, Fournier J, Stevenson-Royaud I. Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation. Polym Degrad Stab 2010; 95: 1029-1038.

https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.008

163. Zafarmehrabian R, Gangali ST, Ghoreishy MHR, Davallu M. The effects of silica/carbon black ratio on the dynamic properties of the tread compounds in truck tires. J Chem. 2012; 9(3):1102-1112. https://doi.org/10.1155/2012/571957

164. Mensah B, Agyei-Tuffour B, Nyankson E, Bensah YD, Dodoo-Arhin D, Bediako J, Onwona-Agyeman B, Yaya A. Preparation and Characterization of Rubber Blends for Industrial Tire Tread Fabrication. Int. J. Polym. Sci. International Journal of Polymer Science, 2017; 2018(1): 2473286. https://doi.org/10.1155/2018/2473286

165. Guclu Polimer A.S. & Guclu Polymer LLC https://www.guclupolimer.com/default.asp (приступљено 01.06. 2025.)

166. Gehling T, Schieppati J, Balasooriya W, Kerschbaumer RC, Pinter G. Fatigue behavior of elastomeric components: a review of the key factors of rubber formulation, manufacturing and service conditions. Polym Rev 2023; 63(3): 763-804. https://doi.org/10.1080/15583724.2023.2166955

167. Balasooriya W, Schrittesser B, Karunakaran S, Schlögl S, Pinter G, Schwarz T, Kadar Z. Influence of Thermo-Oxidative Ageing of HNBR in Oil Field Applications. Macromolecular Symposia, 2017; 373(1): 1600093. https://doi.org/10.1002/masy.201600093

168. Chough SH, Chang DH. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC. J Appl Polym Sci. 1996; 61: 449-454. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960718)61:3<449::AID-APP7>3.0.CO;2-I

169. Joseph AM, George B, Madhusoodanan KN, Alex R. Effect of devulcanization on crosslink density and crosslink distribution of carbon black filled natural rubber vulcanizates. Rubber Chem. Technol. 2016; 89: 653-670. https://doi.org/10.5254/rct.16.84819

170. Zadrapa P, Malac J, Konecny P. Filler and mobility of rubber matrix molecules. Polym. Bull. 2011; 67: 927-936. https://doi.org/10.1007/s00289-011-0533-9

171. Wang Q, Wang F, Cheng K. Effect of crosslink density on some properties of electron beam-irradiated styrene–butadiene rubber. Radiat. Phys. Chem. 2009; 78(11):1001-1005. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.06.001
172. Mahapatra M, Karmakar M, Mondal B, Singha NR. Role of ZDC/S ratio for pervaporative separation of organic liquids through modified EPDM membranes: rational mechanistic study of vulcanization. RSC Adv. 2016; 6: 69387-69403. https://doi.org/10.1039/C6RA10104F
173. Noordermeer JW. Vulcanization. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Springer Science and Business Media LLC; 2014.
174. Choi SS, Kim JC. Lifetime prediction and thermal aging behaviors of SBR and NBR composites using crosslink density changes. J Ind Eng Chem. 2012; 18: 1166-1170. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.01.011
175. Schnakel W. Polymer Degradation: Principles and Practical Applications. MacMillan Publishing Company; 1982.
176. Wendlandt WW. Thermal Analysis, 3rd Edition. Wiley-Interscience; 1986.
177. Zeid MMA. Radiation effect on properties of carbon black filled NBR/EPDM rubber blends. Eur Polym J. 2007; 43(10): 4415-4422. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.07.013
178. Khodkar F, Ebrahimi NG. Effect of irradiation on mechanical and structural properties of ethylene vinyl acetate copolymers hollow fibers. J Appl Polym Sci. 2011; 119(4): 2085-2092. https://doi.org/10.1002/app.32926

7. БИОГРАФИЈА

Славиша Јовановић је рођен 12. 12. 1971. године у Крушевцу. Основна школу у Крушевцу завршио је 1986. године када уписује Хемијско-технолошку школу у Крушевцу. Након завршетка средње школе 1990. године уписује Природно-математички факултет у Приштини, одсек за Хемију, који је завршио 1995. године. У периоду 1990.-1991. године био је у ЈНА. 1996. године се запошљава у фабрици за производњу гума „TRAYAL“ у Крушевацу, (на пословима развоја, као главни инжењер за развој смеша). Од 2006.-2008. године радио је у „GPX Galaxy” у Руми као главни технолог, да би од 2008. до 2019. био запослен у фабрици „Mitas“-„Trelleborg“ као менаџер производње. 2019. године запослио се у фабрици композитних смола „AXSYNTHA“ из Шапца, као руководилац производње, након чега те исте године прелази у „Deoflor East“ у Старој Пазови где је радио као руководилац постројења.

Мастер академске студије Хемије на Природно-математичком факултету у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици уписује 2013. године а 2014. године одбранио је мастер рад. Докторске академске студије Хемија уписује на истом факултету 2014. године а исписује се 2018. године. Поново, на истом факултету, уписује по други пут Докторске академске студије Хемија 2023. године.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Славиша Јовановић

број индекса 495/2023

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Нано-композити на бази три прекурсора мреже: NR, BR и SBR каучука

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Косовској Митровици, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Славиша Јовановић

Број индекса 495/2023

Студијски програм Хемија

Наслов рада Нано-композити на бази три прекурсора мреже: NR, BR и SBR каучука

Ментор др Сузана Самаржија-Јовановић и др Милена Мариновић-Цинцовић

Потписани/а Славиша Јовановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Потпис докторанда

У Косовској Митровици, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Нано-композити на бази три прекурсора мреже: NR, BR и SBR каучука

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Косовској Митровици, _____

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.