

VULKANIZACIJA EPDM OVOJNICE ELEKTRIČNOG KABELA UZ DIFUNKCIONALNI PEROKSIDNI INICIJATOR

¹Matija Bjelobradić, ¹Ante Jukić, ¹Fabio Faraguna, ²Zlatko Kraljević

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
²ELKA d.o.o.

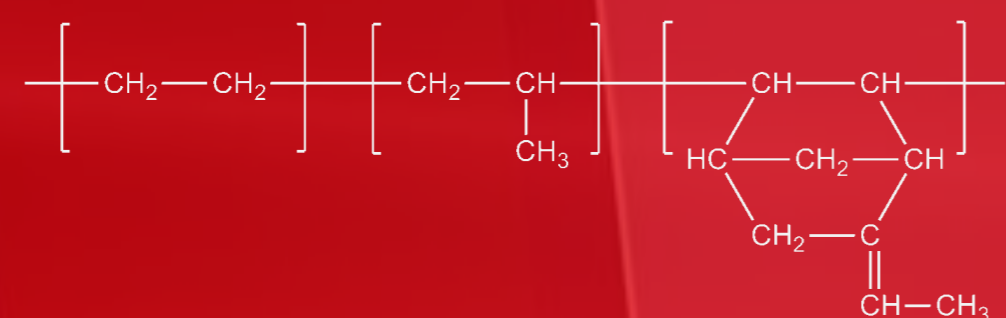
UVOD

Vulkanizacija je prvo veliko otkriće modificiranja nekog prirodnog polimera, a otkrio ju je Charles Goodyear 1839. kada je zagrijavanjem prirodnog kaučuka (*cis*-1,4-poliizopren) s manjom količinom sumpora dobio gumu, materijal velike elastičnosti i dobrih drugih mehaničkih svojstava, male osjetljivosti na toplinske promjene. Osim sumpora, kao sredstva za vulkanizaciju upotrebljavaju se selenij, telurij, oksidi metala, difunkcionalni spojevi, organski peroksidi i drugi. Ozbiljan interes za vulkanizaciju s peroksidima započeo je komercijalnim uvođenjem dikumil peroksida u kasnim 1950. godinama. Temeljem tog interesa, razvijene su brojne vrste peroksida i formulacija, čime je omogućeno umrežavanje polimera i sa (pretežito) zasićenim vezama. Umrežavanje je inicirano toplinskim raspadom peroksida. Zatim, slobodni radikali apstrahiraju vodikove atome iz lanaca sirove gume formirajući makroradikal. Konačna elastična mreža je formirana kombinacijom dvaju makroradikala, a gustoća umreženja je ovisna o količini dodanog peroksida. **Primarni cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj vrste i količine sredstva za umreženje (umreživač i aktivator) te temperature na mehanička svojstva guma. Difunkcionalni peroksidi omogućuju kraće vrijeme vulkanizacije i time manje energijske troškove i/ili smanjenje potrebne koncentracije sredstva za umreženje.**

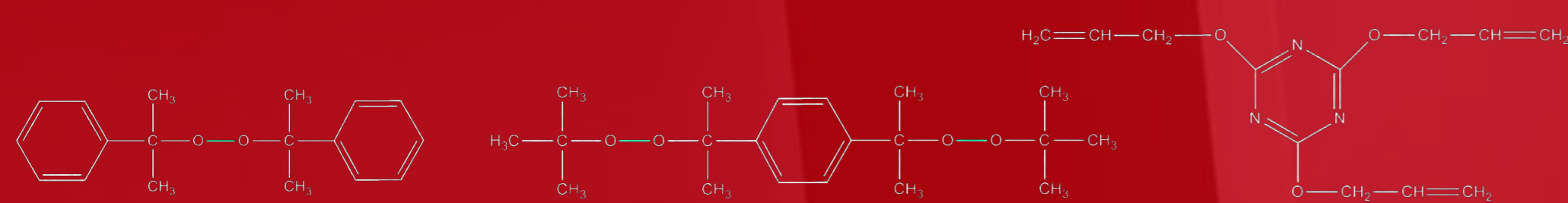
EKSPERIMENTALNI DIO

MATERIJALI

U ovom istraživanju koristio se već pripremljeni prvi stupanj EPDM gumene mješavine u koju su umiješani svi dodaci osim onih koji utječu na umreženje. Poznat je samo kvalitativan sastav gume rađen prema ustaljenoj recepturi u tvornici ELKA. Za umrežavanje gume, korištena su sredstva za umreženje i pomoćno sredstvo-aktivator.



Slika 1. Prvi stupanj gumene mješavine-EPDM



Monofunkcionalni peroksid - Dikumil peroksid, Difunkcionalni peroksid - Di(tert-butilperoksizopropil)benzen, Aktivator - Triilicijanourat

Slika 2. Dodaci za umrežavanje gume

PROVEDBA PROCESA UMREŽAVANJA

U prvom koraku je izvagana određena masa prvog stupnja gumene mješavine, umreživača i aktivatora. Podese se razmak između valjaka na dvovaljku i u prostor između valjaka se stavlja prvi stupanj gumene mješavine (sirova guma) koja u obliku traka obuhvaća prednji valjak i rotira s njime. Potom se prema zadanoj recepturi dodaju dodaci za umrežavanje. Miješanje je trajalo otprilike 15 minuta dok se nije dobila homogena smjesa. Nakon priprave na dvovaljku, uzorak je prešan u kalupu na preši gdje se umrežava pri zadanoj temperaturi u vremenu od 14 minuta.

Tablica 1. Pripremljeni uzorci s monofunkcionalnim peroksidom

Uzorak	M / g	Aktivator / g	Temp. / °C
M1A2	6,5	1,5	170
M2A2	8,0	1,5	170
M1A1	6,5	1,0	170
M2A1	8,0	1,0	170

Tablica 2. Pripremljeni uzorci s difunkcionalnim peroksidom

Uzorak	D / g	Aktivator / g	Temp. / °C
D1A2	1,75	1,5	170
D2A2	2,25	1,5	170
D1A1	1,75	1,0	170
D2A1	2,25	1,0	170
D1B2	1,75	1,5	180
D2B2	2,25	1,5	180
D3B2	3,26	1,5	180
D1B1	1,75	1,0	180
D2B1	2,25	1,0	180
D3B1	3,26	1,0	180

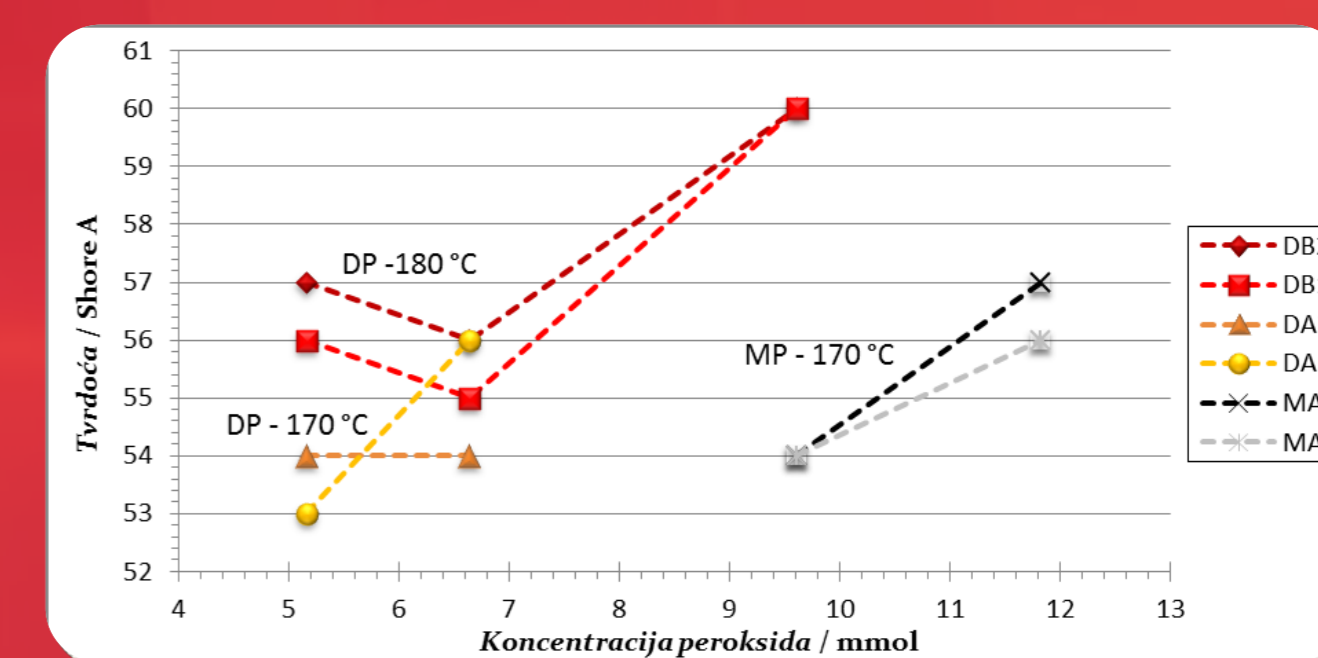
*M - monofunkcionalni peroksid, D - difunkcionalni peroksid, prvi broj označava nazivnu količinu peroksida, A - temperatura umrežavanja 170 °C, B - temperatura 180 °C, drugi broj označava nazivnu količinu aktivatora u smjesi

REZULTATI

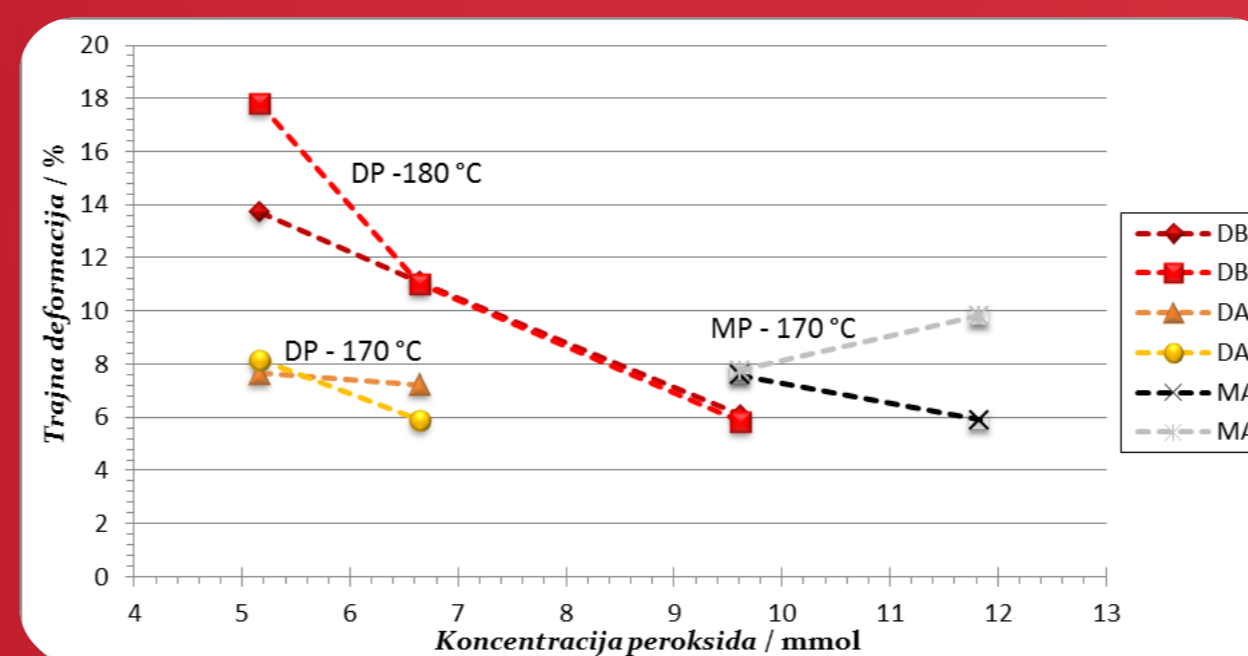
Tablica 3. Postotak neizreagiranog peroksida (Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC)

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

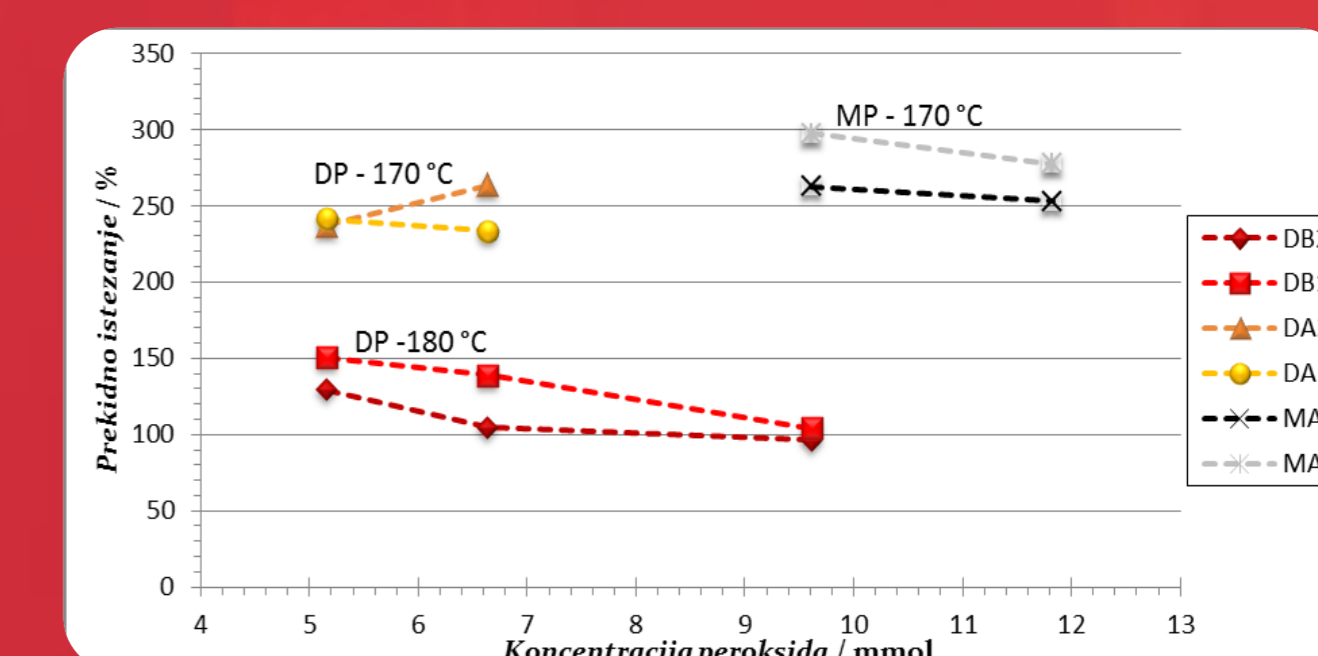
MONOFUNKCIONALNI PEROKSID, 170 °C
DIFUNKCIONALNI PEROKSID, 170 °C
DIFUNKCIONALNI PEROKSID, 180 °C



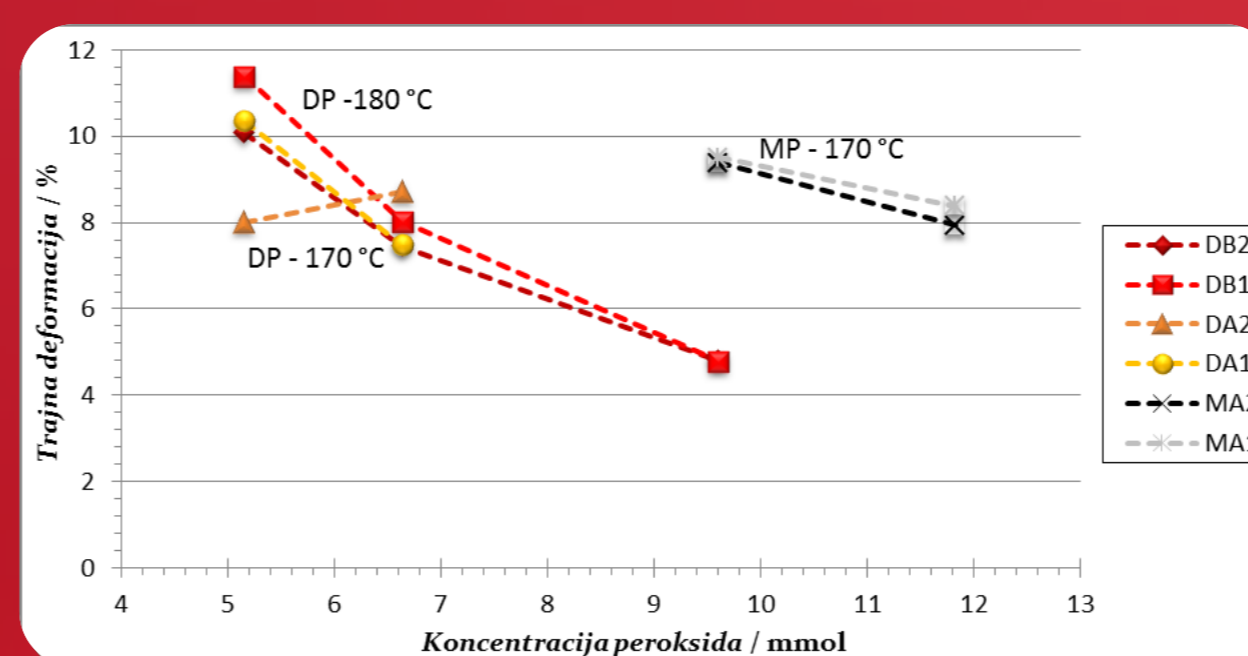
Slika 3. Promjena vrijednosti tvrdoće s obzirom na koncentraciju peroksida



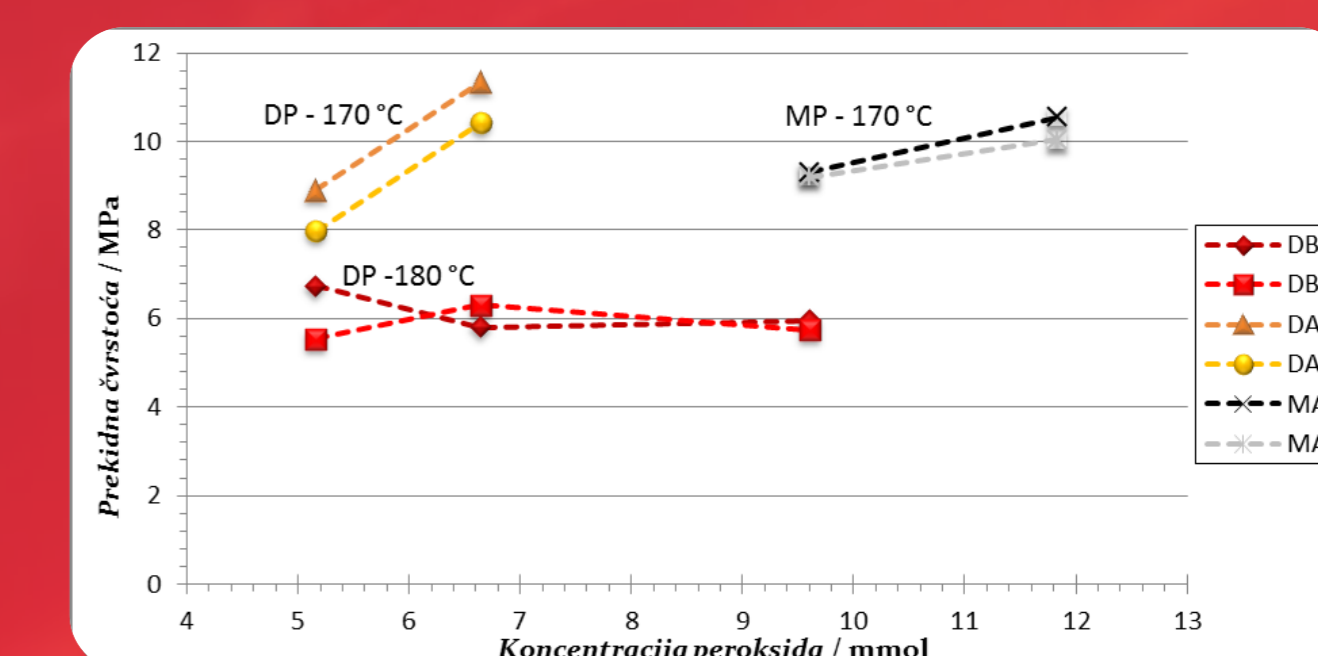
Slika 4. Promjena trajne deformacije pri sobnoj temperaturi s obzirom na koncentraciju peroksida



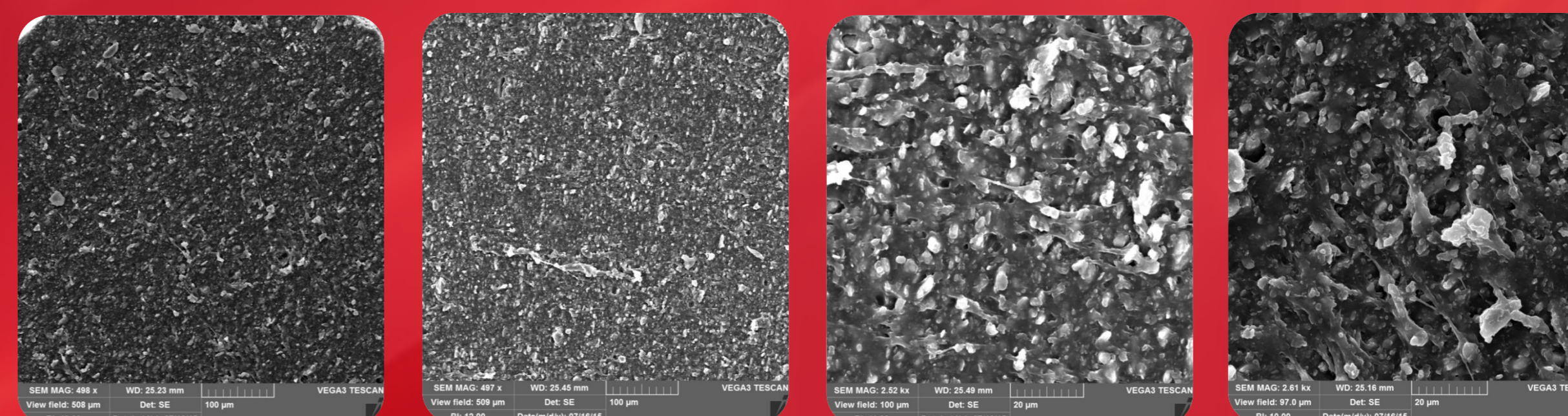
Slika 5. Promjena vrijednosti prekidnog istezanja s obzirom na koncentraciju peroksida



Slika 6. Promjena trajne deformacije pri temperaturi od 100 °C s obzirom na koncentraciju peroksida



Slika 7. Promjena vrijednosti prekidne čvrstoće s obzirom na koncentraciju peroksida



Slika 8. Mikrografije morfologija umreženih guma (Pretražna elektronska mikroskopija)

ZAKLJUČAK

- ✓ Kidalicom se utvrdilo da najveću vrijednost prekidne čvrstoće postižu uzorci s većom koncentracijom difunkcionalnog peroksida umreženog pri 170 °C, dok je prekidna čvrstoća najmanja kod uzoraka umreženih na 180 °C. Najveće prekidno istezanje postiže uzorak s monofunkcionalnim peroksidom dok je najmanje kod uzoraka s difunkcionalnim peroksidom umreženima na 180 °C. Tvrdomerom se dokazalo da povećanjem koncentracije peroksida, tvrdoća uzorka raste, zbog većeg umreženja.
- ✓ Pomoću DSC-a može se utvrditi udjel neizreagiranog peroksida. Kod uzoraka umreženih pri temperaturi 170 °C zaostalo je 5 do 8 puta više peroksida nego kod uzoraka umreženih pri 180 °C.
- ✓ Ispitivanjima trajne deformacije sabijanjem na određenu visinu utvrđeno je da se u pravilu pri sobnoj temperaturi i na 100 °C, povećanjem udjela peroksida smanjuje trajna deformacija. Nema značajne razlike u trajnoj deformaciji uzoraka dobivenih umrežavanjem pri 170 °C korištenjem različitih inicijatora.
- ✓ Neovisno o dodanoj količini peroksidnog inicijatora ne dolazi do pogoršanja morfologije.
- ✓ Mogući načini poboljšanja procesa vulkanizacije (da ne zaostane peroksidnog inicijatora) za dobivanje istih ili boljih svojstava gume su: (1) korištenje manje količine peroksida pri većoj temperaturi i kraćem vremenu reakcije umrežavanja; (2) korištenje manje količine peroksida pri nižoj temperaturi i dužem vremenu reakcije umrežavanja.