

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lucija MAROLT

**PRIMERJAVA VISKOELASTIČNIH LASTNOSTI  
GUMENIH ZMESI, MERJENIH Z DMA IN TMA**

Diplomsko delo

Krško, september 2023



FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# **PRIMERJAVA VISKOELASTIČNIH LASTNOSTI GUMENIH ZMESI, MERJENIH Z DMA IN TMA**

Diplomsko delo

Študentka: Lucija MAROLT  
Študijski program: Tehnologija polimerov  
Mentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ

Krško, september 2023



## IZJAVA

Podpisani/a Lucija Marolt izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Datum: \_\_\_\_\_

Podpis: \_\_\_\_\_

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću za pomoč in usmerjanje pri opravljanju diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi družini (posebno staršem) in vsem drugim, ki so me podpirali v času študija.

## **POVZETEK**

### **Primerjava viskoelastičnih lastnosti gumenih zmesi, merjenih z DMA in TMA**

V tej diplomski nalogi smo predstavili gumo in njene viskoelastične lastnosti. Naši vzorci so naravni kavčuk in naravni kavčuk z različnimi koncentracijami polnila. Pri diplomskem delu smo spoznali dinamično mehansko analizo (DMA) in dinamično obremenitveno termomehansko analizo (DL-TMA). Ugotavljali smo, ali in koliko višanje temperature vpliva na mehanske lastnosti gumenih zmesi ter ali so rezultati analiz DMA in DL-TMA primerljivi. Pri izvajanju analize DL-TMA smo najprej morali ugotoviti, s katerimi parametri bi dobili najboljše rezultate, tako da smo poskusili z več različnimi amplitudami in različnimi silami. Na koncu smo se odločili za periodo 12 sekund s silo 0,02–0,2 N. Za vsak vzorec smo naredili dve ali več paralelk, da smo na koncu lahko primerjali, ali so rezultati istega vzorca podobni ali pa med rezultati morda prihaja do razlik. Pri analizi DMA smo izvedli dve različni analizi, prva je bila narejena na natezni način, druga pa na tlačni način. Dve različni analizi smo izvedli zato, ker so rezultati analize DMA tlačnega vpetja materiala primerljivejši z analizo DL-TMA kot pa pri nateznem vpetju. Pri nateznem vpetju smo meritve izvajali pri nižjih temperaturah, in sicer od -80 °C do 25 °C pri frekvenci 1 Hz in z amplitudo 20 µm ter hitrostjo segrevanja 3 °C/min. Pri tlačnem vpetju pa smo imeli temperaturo 30–80 °C, frekvenco 1 Hz, amplitudo 20 µm in hitrost segrevanja 3 °C/min. Rezultate analiz DL-TMA in DMA ter tlačnega vpetja smo primerjali med seboj. Ugotovili smo, da čeprav sta tehniki primerljivi, naši rezultati niso. Smo pa opazili, da modul akumulacije z višanjem temperature pada, tan delta pa pri DL-TMA ostaja z višanjem temperature enak oz. podoben kot pri DMA, pri tlačni analizi pa malo narašča, malo pada. Izvedli smo še analize DSC in FT-IR. Pri analizi DSC smo med vzorci preverjali, ali polnilo v naših vzorcih vpliva na steklasti prehod ali ne. Analiza FT-IR pa nam je pokazala trakove, s katerimi smo lahko potrdili, da je naš vzorec res naravni kavčuk.

#### **Ključne besede:**

Guma, gumene zmesi, DMA, TMA, DSC, FT-IR, viskoelastične lastnosti.

## **SUMMARY**

### **Comparison of viscoelastic properties of rubber compounds measured by DMA and TMA**

In this thesis, we present rubber and its viscoelastic properties. Our samples are natural rubber and natural rubber with different filler concentrations. In our thesis, we have learnt about DMA (Dynamic Mechanical Analysis) and DL-TMA (Dynamic Loaded Thermo-Mechanical Analysis). We have found out whether increasing the temperature affects the mechanical properties of rubber compounds and whether the results of DMA and DL-TMA are comparable. When performing the DL-TMA analysis, we first had to test which parameters would give the best results, by experimenting with several different amplitudes and different forces. Finally, we decided on a period of 12 seconds with a force of 0,02 – 0,2 N. For each sample, we performed 2 or several parallels so that we could compare whether the results of the same sample were similar or whether there were differences between the results. For the DMA analysis, however, we performed 2 different analyses, the first one in tension and the second one in compression. However, two different analyses were performed because the results of DMA, compressive clamping of the material are more appropriate with DL-TMA analysis than tensile clamping. For tensile clamping, the measurements were carried out at lower temperatures, from -80–25 °C, at a frequency of 1 Hz, with an amplitude of 20 µm, and a heating rate of 3 °C/min. For pressure clamping, the temperature ranged from 30–80 °C, the frequency was 1 Hz, the amplitude was 20 µm, and the heating rate was 3 °C/min. The results of DL-TMA and DMA, pressure clamping was compared with each other. We found that although the techniques were comparable our results were not. However, we have observed that the storage modulus decreases with increasing temperature and the tan delta remains the same or similar with increasing temperature in DL-TMA and decreases a little with increasing temperature in DMA and a little with increasing temperature in pressure clamping. DSC and FT-IR analyses were also performed. In the DSC analysis, we checked between samples whether or not the filler in our samples had any effect on the glass transition. The FT-IR analysis showed us the bands that we could use to confirm that our sample was indeed natural rubber.

#### **Keywords:**

Rubber, rubber compounds, DMA, TMA, DSC, FT-IR, viscoelastic properties.



**KAZALO VSEBINE**

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>UVOD</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>TEORETIČNI DEL</b>  | <b>2</b>  |
| 2.1      | Naravni kavčuk, guma in gumene zmesi                           | 2         |
| 2.1.1    | Vrste kavčukov   | 3         |
| 2.2      | Polnila  | 4         |
| 2.3      | Dodatki  | 5         |
| 2.3.1    | Vulkanizacijska sredstva                                       | 5         |
| 2.3.2    | Pospeševalci vulkanizacije                                     | 5         |
| 2.3.3    | Zaviralci in inhibitorji vulkanizacije                         | 5         |
| 2.3.4    | Antidegradanti   | 5         |
| 2.3.5    | Antireverzjska sredstva  | 6         |
| 2.3.6    | Plastifikatorji  | 6         |
| 2.4      | Fizikalne lastnosti gume                                       | 6         |
| 2.5      | Viskoelastičnost   | 7         |
| 2.5.1    | Viskoelastičnost gume  | 8         |
| 2.5.2    | Uporaba gumenih materialov                                     | 9         |
| 2.6      | Analizne tehnike   | 9         |
| 2.6.1    | Dinamična mehanska analiza (DMA)                               | 9         |
| 2.6.2    | Termomehanska analiza (TMA)                                    | 11        |
| 2.6.3    | Analiza DL-TMA   | 12        |
| 2.6.4    | Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)                       | 12        |
| 2.6.5    | Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR) | 13        |
| 2.6.6    | Postopek analize FT-IR   | 13        |
| <b>3</b> | <b>EKSPERIMENTALNI DEL</b>                                     | <b>15</b> |
| 3.1      | Materiali  | 15        |
| 3.2      | Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR) | 15        |
| 3.3      | Dinamična mehanska analiza (DMA)                               | 15        |
| 3.4      | Termomehanska analiza (DL-TMA)                                 | 16        |
| 3.5      | Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)                       | 16        |
| 3.6      | Digitalni mikroskop  | 16        |
| <b>4</b> | <b>REZULTATI IN DISKUSIJA</b>                                  | <b>17</b> |
| 4.1      | Določanje površine vzorcev na mikroskopu                       | 17        |
| 4.2      | Rezultati FT-IR  | 17        |
| 4.3      | Rezultati DSC  | 19        |
| 4.4      | Rezultati DMA  | 20        |
| 4.5      | Rezultati DL-TMA   | 22        |
| 4.6      | Primerjava rezultatov analiz DMA in DL-TMA                     | 24        |
| <b>5</b> | <b>SKLEP</b>   | <b>25</b> |
|          | <b>SEZNAM LITERATURE IN VIROV</b>                              | <b>27</b> |
|          | <b>SEZNAM SLIK</b>   | <b>29</b> |

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>SEZNAM TABEL</b>                                      | <b>30</b> |
| <b>SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV</b>                      | <b>31</b> |
| <b>SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC</b>                        | <b>32</b> |
| <b>PRILOGE</b>   | <b>33</b> |
| Priloga 1: Rezultat meritve DLT-TMA za vzorec JKP_21_MIN | 33        |
| Priloga 2: Rezultat meritve DL-TMA za vzorec JKP_21_MAX  | 33        |
| Priloga 3: Rezultat meritve DL-TMA za vzorec JKP_22_POV  | 34        |
| Priloga 4: FT-IR-graf vzorca JKP_22                      | 34        |
| Priloga 5: FT-IR-graf vzorca JKP_27                      | 34        |

## 1 UVOD

Ker nikjer nismo našli članka ali raziskave, napisanega na našo temo, smo se odločili, da bomo kar sami izvedli primerjavo med dinamično mehansko analizo (DMA) in dinamično termomehansko analizo (DL-TMA) ter primerjali njune rezultate. Teoretično bi dinamične meritve z DMA in DL-TMA morale dati enake rezultate, vendar pa je vpetje materiala pri obeh tehnikah nekoliko drugačno, zato lahko pričakujemo določene razlike [1].

Da je snov gumijasta, pomeni, da je sestavljena iz dolgih prožnih verižnih molekul. Molekule morajo imeti "hrbtenico" iz številnih enojnih valenčnih vezi, okoli katerih se lahko hitro vrtijo zaradi toplotne energije. Za oblikovanje skladne trdne snovi in preprečevanje tekočega pretakanja molekul elastomera je potrebna neka vrsta trajne strukture. Ta zahteva je izpolnjena z vključitvijo majhnega števila medmolekulskih kemijskih vezi (križnih vezi), ki tvorijo ohlapno tridimenzionalno molekularno mrežo [1].

Poznamo pa tudi gumene zmesi. Gumena zmes se pridobi z mešanjem osnovnega elastomera ali surove mešanice z vrsto dodatkov. Izbira osnovnega polimera in dodatkov je tesno povezana z vrsto lastnosti, ki jih je treba doseči. Dobljeni izdelek je nevulkanizirana zmes. Količina uporabljenih dodatkov se giblje med 20 % in 130 % na maso kavčuka. Lastnosti končnega izdelka so odvisne predvsem od lastnosti kavčuka. Pred začetkom proizvodnje končnih izdelkov se kavčuk z dodatki in polnili testira, da se zagotovi pravilne lastnosti. To je običajno uporabljen in standarden postopek pri proizvodnji gumenih mešanic [2].

Nevulkanizirana guma ima lahko enako konsistenco kot žvečilni gumi. Na splošno ni močna in se po veliki deformaciji ne vrne v prvotno obliko, lahko postane zelo lepljiva. Da dobimo uporabne izdelke iz gume, kot so pnevmatike in mehanski izdelki, je potreben postopek vulkanizacije [1].

Guma ima tudi zelo posebno lastnost, in to je viskoelastičnost. Viskoelastično obnašanje je časovno odvisen mehanski odziv, ki ga po navadi opišemo z meritvami lezenja, relaksacije napetosti ali z dinamičnimi mehanskimi meritvami. Ker je čas dodatna spremenljivka k deformaciji in sili, je za pridobitev edinstvenih karakterističnih funkcij pri teh meritvah ena od običajnih spremenljivk konstantna [1].

Po pregledu literature smo postavili naslednje hipoteze:

- Predpostavljamo, da se bodo rezultati, izmerjeni z DL-TMA in DMA, ujemali med seboj (bodo primerljivi).
- Predpostavljamo, da bo dvig temperature negativno vplival na mehanske lastnosti naših vzorcev.
- Predpostavljamo, da bomo po koncu diplomskega dela podrobno spoznali in razumeli dve tehniki dinamične termomehanske analize.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Naravni kavčuk, guma in gumene zmesi

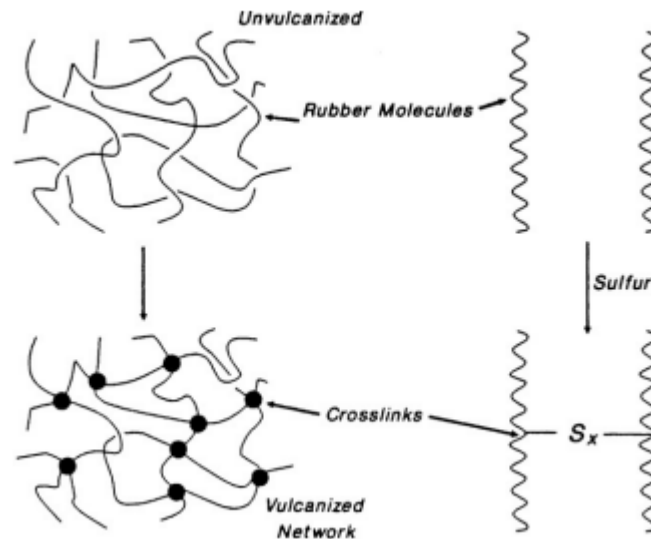
Gume so materiali, ki imajo elastične lastnosti tudi pri relativno visokih obremenitvah ali raztezkih. Materiali z elastičnimi lastnostmi imajo na splošno dolge verige molekul, imenovane polimeri. Kombinacija elastičnosti in polimerov je povzročila alternativno ime elastomeri. Gume lahko prenesejo velike deformacije pod vplivom sile zaradi svoje kemijske strukture, ki je prožna in stabilno tridimenzionalna. In sicer lahko material večkrat raztegemo, tudi do dvakratne prvotne dolžine, po takojšnjem sproščanju pa se vrne v prvotno stanje. Po obremenitvi material ne sme kazati nobene relaksacije in lezenja.

Poznamo tri različne kategorije, in sicer:

- surovi ali osnovni polimer, to je kavčuk, ki določa glavne značilnosti končnega izdelka;
- polproizvodi, to so zmesi, katerim z dodajanjem različnih kemikalij kavčuku omogočimo želene lastnosti;
- končni izdelek, to je guma, ko zmesi po vulkanizaciji dobijo svoje elastične lastnosti [2].

Gumene zmesi so sestavljene iz deset ali več sestavin, ki so dodane za izboljševanje fizikalnih lastnosti, preprečevanje dolgotrajnega propadanja in izboljšanje obdelovalnosti. Te sestavine so podane v količinah, ki temeljijo na skupno 100 delih gume (deli na 100 delov gume-phr) [3].

Naravni kavčuk (cis-1,4-poliizopren) ali surovi kavčuk se pridobi iz lateksa, emulzije, ki izvira iz notranjega lubja številnih dreves. Pridobimo ga, ko se koaguliran kavčuk po izločitvi posuši. To je polimer izoprena (2-metil-1,3-butadiena). V tej fazi je guma mehka, lepljiva in termoplastična. Ima nizko natezno trdnost in nizko elastičnost. Te lastnosti je lahko razumeti glede na molekularni strukturni izvor, saj so polimerne verige različnih dolžin. Pomembno je tudi, da ni nobene zamreženosti, zato snov ni našla nobene pomembnejše uporabe. Lastnosti kavčuka pa se lahko bistveno spremenijo z navzkrižnim povezovanjem polimernih verig. Povezovanje verig izvajamo z žveplom. Ta postopek je znan kot vulkanizacija (slika 1). Zaradi zamreženja kavčuk ni več lepljiv in se mu izboljša natezna trdnost. Material ni več termoplastičen. Te lastnosti vulkaniziranega kavčuka so povzročile revolucijo v njegovi uporabi [4].



Slika 1: Postopek vulkanizacije [1]

Naravni kavčuk se v inženirskih aplikacijah uporablja že več kot stoletje, verjetno največ pri pnevmatikah. V zadnjem času se veliko uporablja v naftnih napravah na morju in v seizmičnih ležajih za zaščito stavb pred potresi. Materiali na osnovi kavčuka zaradi njegove majhne togosti in visoke trdnosti pogosto uporabljajo za pnevmatike, cevi, folije, kirurške gumaste rokavice ipd. Ta vsestranskost izhaja iz kavčukove žilavosti, ki temelji na izjemnih nateznih lastnostih in odlični odpornosti proti rasti razpok. Nekateri sintetični elastomeri so bolj odporni proti vročini, oksidaciji in ogljikovodikovim oljem kot naravni kavčuk [3,5–7].

### 2.1.1 Vrste kavčukov

Najpogostejši sintetični elastomeri so:

#### Etilensko propilenski kavčuki (EPDM/EPM)

EPM je kopolimer etilena in propilena, zamrežimo ga le s peroksidi. EPDM dobimo, ko pri polimerizaciji etilena in propilena dodamo še tretji monomer, dien. Ta kavčuk je zato nenasičen in ga lahko vulkaniziramo z žveplom. Glavne lastnosti EPDM so odpornost proti vročini, ozonu in vremenskim vplivom. Dobro odpornost ima tudi proti polarnim snovem in pari, hkrati ima tudi odlične elektroizolacijske lastnosti.

#### Nitrilni kavčuk (NBR)

NBR je kopolimer akrilonitrila in butadiena. Fizikalne lastnosti so odvisne od količine nitrila, ki ga imamo v polimeru. Glavne lastnosti NBR so odpornost proti olju, gorivu in drugim kemikalijam. NBR pa ni odporen proti ozonu, aromatskim ogljikovodikom, ketonom, estrom in aldehydom.

## **Kloroprenski kavčuk (CR)**

Njegovo trgovsko ime je neopren. Ima zelo dobre mehanske značilnosti, kot so trdnost, odpornost proti ozonu in vremenskim vplivom, staranju in nizki vnetljivosti, ima tudi dobro odpornost proti kemikalijam ter zmerno odpornost proti oljem in gorivom.

## **Silikon (VMQ/MVQ/HTV)**

Silikoni so različni drugi polimerov, ker imajo glavno verigo sestavljeno iz enot Si-O-Si (silicijevega oksida), drugi kavčuki pa imajo glavno verigo sestavljeno iz ogljikov. Silikonska guma ima dobro odpornost proti ekstremnim temperaturam, saj lahko deluje od -70 do 230 °C.

## **Akrilni kavčuk (ACM)**

Akrilni kavčuk je kopolimer ali terpolimer etil akrilata in drugih akrilatov z majhno količino monomera, ki omogoča vulkanizacijo. Proizvaja se z radikalsko emulzijsko polimerizacijo ali s suspenzijsko polimerizacijo. ACM je dobro odporen proti vročemu olju in oksidaciji. Njegove pomanjkljivosti pa so nizka odpornost proti vlagi, kislini ter bazam [2].

## **2.2 Polnila**

Naravne in sintetične gume, imenovane tudi elastomeri, se redko uporabljajo v čisti obliki. Zaradi nezadostne vzdržljivosti, trdnosti in odpornosti proti obrabi so preveč ranljive, da bi zadostile praktičnim potrebam. Gumene zmesi vsebujejo v povprečju manj kot 5 kg kemičnih dodatkov na 100 kg gume, vsebnost polnila pa je pogosto od 10- do 15-krat večja. Večina polnil, ki se danes uporabljajo, ima določene funkcionalne lastnosti, ki prispevajo k uporabnosti gumijastih izdelkov. Včasih so dodana polnila za zmanjšanje stroškov ali povečanje trdote. Najpogostejša ojačevalca so saje in silicijev dioksid. Gumeni materiali, ki imajo dodana ta polnila, imajo izboljšane lastnosti, kot so trdnost in odpornost proti trganju, večja togost, moč in gostota ter nižja cena. Velikost delcev, način vezave (struktura) in kemična površinska aktivnost so pomembne značilnosti ojačeval [8].

Na voljo je veliko informacij o ojačitvi elastomerov s sajami in silicijevim dioksidom. Kot vemo, so glavni parametri polnil, ki določajo njihovo sposobnost ojačitev v gumi, naslednji:

- velikost in porazdelitev primarnih delcev, včasih imenovanih »agregati«, neposredno določata površino polnila;
- velikost, oblika in razporeditev agregatov (kompleksnost agregatov), torej stopnja nepravilnosti polnilnih enot ali tvorba vej s kombinacijo glavnih delcev in asimetrija agregatov. Te strukture se pogosto imenujejo "struktura" agregata;

- površinska aktivnost, ki je v kemijskem smislu povezana z reaktivnostjo kemijskih skupin na površini polnila, v smislu fizikalne kemije se imenuje adsorpcijska zmogljivost [9].

## 2.3 Dodatki

Osnovne lastnosti izdelkov iz gume so zelo odvisne od elastomera, ki se uporablja pri njihovi izdelavi. Vendar pa je te lastnosti mogoče spremeniti glede na izbiro sestavin za izdelavo mešanic. Nekatere se dodajo za lažje ali hitrejše zamreženje, nekatere za izboljševanje obdelovalnosti in druge za izboljševanje lastnosti končnega gumenega izdelka. Sestavine za izdelavo mešanic lahko razvrstimo na naslednji način:

### 2.3.1 Vulkanizacijska sredstva

Vulkanizacijska sredstva so materiali, ki lahko tvorijo navzkrižne vezi med polimernimi verigami. To pa so:

- Žveplo: elementarno žveplo je najpogosteje uporabljeno vulkanizacijsko sredstvo v gumarski industriji in je učinkovito v elastomerih, ki vsebujejo določeno stopnjo nenasičenosti. Najpogosteje uporabljeno je drobljeno žveplo, znano tudi kot rombično žveplo ali žveplo za gumarje;
- Peroksid: uporaba peroksidov za zamreženje elastomerov je omejena na tiste, ki so stabilni med skladiščenjem, varni za ravnanje med predelavo, po drugi strani pa se razgradijo dovolj hitro pri temperaturah strjevanja.

### 2.3.2 Pospeševalci vulkanizacije

Reakcija gume z žveplom je počasna tudi pri visokih temperaturah. Naravni kavčuk, ki vsebuje samo žveplo, potrebuje približno 4 ure pri 140 °C, da popolnoma vulkanizira. Zato ni presenetljivo, da želimo pospešiti postopek vulkanizacije. Prvo pospeševanje vulkanizacije je bilo doseženo z dodajanjem kovinskih oksidov, kot so svinčev, kalcijev in magnezijev oksid v kavčuk.

### 2.3.3 Zaviralci in inhibitorji vulkanizacije

Zaviralci in inhibitorji vulkanizacije se že vrsto let uporabljajo v gumenih spojinah kot sredstva za povečanje varnosti obdelave. Zaviralec vulkanizacije podaljša čas vulkanizacije in s tem izboljša varnost predelave. Vendar je ta zmanjšana hitrost vulkanizacije pogosto nezaželen učinek. Pravi inhibitorji vulkanizacije povečajo varnost pri procesu, hkrati pa ne vplivajo negativno na hitrost vulkanizacije.

### 2.3.4 Antidegradanti

Antidegradante lahko priročno razdelimo na antioksidante in antiozonante. Vendar pa to ni nedvoumna delitev, saj ti materiali poleg svoje osnovne funkcije pogosto prinašajo

še dodatne koristi. Antioksidanti se pogosto imenujejo tudi "obarvani" in "neobarvani", kar je povezano z vplivom teh snovi na značilnosti obarvanja spojine, ki so jim dodane. Antiozonanti ne zagotavljajo le zaščite pred ozonom, temveč delujejo tudi kot antioksidanti.

### **2.3.5 Antireverzija sredstva**

Reverzija žveplovih zamreženj in posledična izguba lastnosti vulkanizata predstavljata velik izziv za izdelovalce gumenih zmesi. Na voljo so številni aditivi, ki tako ali drugače zagotavljajo določeno zaščito pred reverzijo.

### **2.3.6 Plastifikatorji**

Plastifikatorji so relativno nehlapni organski materiali, ki po dodajanju spojinam znižajo viskoznost, izboljšajo njihovo obdelovalnost med predelavo in zmanjšajo stroške. To so materiali, ki izvirajo iz različnih virov in jih je mogoče priročno razvrstiti glede na njihov izvor. Glavne obravnavane skupine so naftni proizvodi, proizvodi iz premogovega katrana, proizvodi iz bora, sintetična mehčala in drugi izdelki [10].

## **2.4 Fizikalne lastnosti gume**

Na vrednost trdote gumenih vulkanizatov vplivata razmerje med polnilom, dodatki, mehčalci in gostota vezi med molekulami materiala. Mehčalec služi za raztezanje vezi med molekulami kompozitne gume, da se dodani material lahko enakomerno porazdeli v molekule kompozitne matrice. Aditivi in polnila so s pomočjo mehčalca za raztezanje molekularne strukture matričnih kompozitov prispevali k vrednosti trdote. Poleg tega na vrednost trdote vplivajo tudi vezi med molekulami materialov in nastanek reakcij navzkrižnih vezi z žveplom. Natezna trdnost opisuje trdnost vezi med molekulami materiala, ko jih vlečemo v nasprotni smeri. Pri vlečenju materiala pride do premika med molekulami v smeri vleka. Na natezno trdnost materiala vplivajo vrsta uporabljenega kavčuka in dodatki, povezana pa je s stopnjo elastičnosti. Ta vpliva na vrednost trdote. Naravni kavčuk ima naravno visoko elastičnost, vendar je njegova vrednost trdote nizka. Dodajanje dodatkov kompozitni gumi povzroči interakcije med molekulami, ki tvorijo močne vezi, zaradi česar se poveča natezna trdnost. Dodajanje aditivov kompozitom iz naravnega kavčuka s sintetičnim kavčukom poleg tega da poveča gostoto zamreženja med molekulami, zmanjša tudi elastičnost. Poleg tega na gostoto zamreženja vpliva tudi razmerje med materialom in temperaturo med postopkom vulkanizacije. Naravni kavčuk, brez dodanih sintetičnih kavčukov, ima večjo elastičnost v primerjavi z mešanici kavčukov. Razlike v elastičnosti naravnega kavčuka in kavčukovih mešanic povzročajo razlike v natezni trdnosti.

Raztezek pri pretrgu je neposredno povezan z vezjo med molekulami, gostoto nastale zamreženosti in stopnjo elastičnosti kompozitov. Na raztezek pri pretrgu vpliva interakcija polnil in mehčalcev, ki tvorijo vezi med molekulami. Dodatek aktivnih polnil



in mehčal gumenim kompozitom poveča raztezek pri pretrgu, modul, trdoto in natezno trdnost. Na vrednost raztezka pri pretrgu vpliva tudi mehčalec, ki se uporablja za raztezanje molekul kompozita [11].

Temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) je naslednji pomembni parameter pri uporabi gumenih izdelkov. Opredelimo jo lahko kot temperaturo, pod katero amorfni polimer pridobi steklu podobne lastnosti, kot sta trdota in trdnost [12].

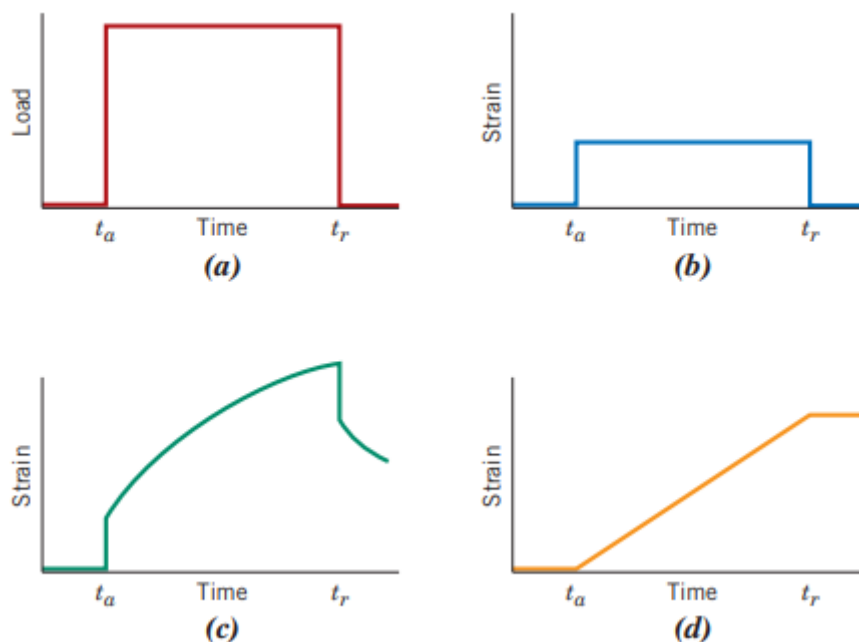
V tabeli 1 so prikazane nekatere okvirne vrednosti fizikalnih lastnosti posameznih kavčukov.

*Tabela 1: Prikaz nekaterih okvirnih vrednosti fizikalnih lastnosti posameznih kavčukov*

|                               | NR (naravni kavčuk) | NBR (nitrilni kavčuk) | EDPM (etilensko propilenski kavčuk) | CR (kloroprenski kavčuk) | VMQ (silikon) | ACM (akrilni kavčuk) |
|-------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------|----------------------|
| Natezna trdnost (MPa)         | 3,4–34,5            | 6,9–27,6              | 2,1–24,1                            | 3,4–27,6                 | 1,4 -10,3     | 8,6–17,2             |
| Natezni modul pri 100 % (MPa) | 0,5–0,8             | 2,0 - 15              | 0,7–20,7                            | 0,7–20,7                 | 6,2           | 0,7–10,3             |
| Trdota (Shore A)              | 20–10               | 20–100                | 30–90                               | 15–95                    | 20–90         | 40–90                |
| Raztezek (%)                  | 300–900             | 100–650               | 100–700                             | 100–800                  | 100 900       | 100–450              |
| Odpornost proti pretrgu       | dobro–super         | dobro–super           | v redu–dobro                        | dobro–super              | slabo–dobro   | slabo–dobro          |
| $T_g$ (°C)                    | –72                 | –34                   | –55                                 | –45                      | –120          | od –22 do –40        |

## 2.5 Viskoelastičnost

Viskoelastičnost je znanost o časovno spremenljivih materialih [13]. Amorfnimi polimeri se pri nizkih temperaturah obnašajo kot steklo, pri srednjih temperaturah kot gumijasta trdna snov in pri visokih temperaturah kot viskozne tekočine. Pri razmeroma majhnih deformacijah je lahko mehansko obnašanje pri nizkih temperaturah elastično – to je v skladu s Hookovim zakonom. Pri visokih temperaturah prevladuje viskozno ali tekoče obnašanje. Pri vmesnih temperaturah je polimer gumijasta trdna snov, ki kaže kombinacijo teh dveh skrajnih mehanskih lastnosti; ta pojav imenujemo viskoelastičnost. Elastična deformacija se pojavi v trenutku, kar pomeni, da do popolnega raztezanja (ali deformacije) pride, ko je napetost uporabljena ali odstranjena (to pomeni, da je raztezek neodvisen od časa). Pri termoplastih je potreben krajši čas relaksacije in manjši raztezek kot pa pri elastomerih [14].



Slika 2: (a) Obremenitev v odvisnosti od časa, pri čemer je obremenitev uporabljena v trenutku pri času  $t_a$  in sproščena pri času  $t_r$ . Za cikel obremenitve in časa v (a) so odzivi deformacije glede na čas popolnoma elastični (b), viskoelastični (c) in viskozni (d) [14]

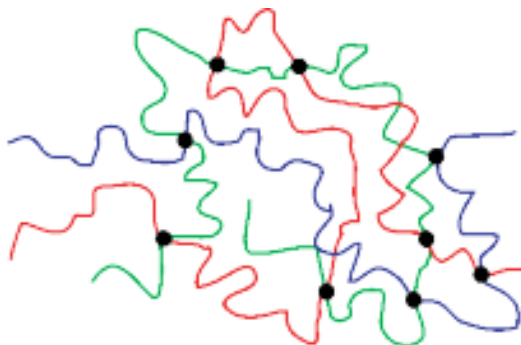
Poleg tega se po odstranitvi zunanje napetosti deformacija popolnoma obnovi, vzorec se vrne v prvotno stanje. To vedenje je prikazano na sliki 2 (b). Razširjena, časovno odvisna krivulja trenutne obremenitve je prikazana na sliki 2 (a). V primeru popolnoma viskoznega obnašanja pa se deformacija ne pojavi v trenutku, kar pomeni, da se deformacija zaradi obremenitve pojavi z zamikom ali kot funkcija časa. Poleg tega so te spremembe ireverzibilne in niso popolnoma reverzibilne, ko se stres sprosti. To stanje je prikazano na sliki 2 (d). Z vidika viskoelastičnega obnašanja je obremenitev na sliki 2 (a) po elastični deformaciji, ki ji nato sledi viskozna, od časa odvisna deformacija, kar je prikazano na sliki 2 (c) [14].

Viskoelastičnost je lahko linearna ali nelinearna. Linearno viskoelastičnost lahko opišemo z matematiko. Parametri linearnega viskoelastičnega sistema niso odvisni od napetosti ali deformacije, zato se za preučevanje mehanskih lastnosti viskoelastičnih mešanih materialov uporablja linearni viskoelastični režim. Ena od tehnik za preučevanje je dinamično mehansko preizkušanje, ki temelji na bistveno različnih odzivih viskoznih in elastičnih elementov glede na spreminjajočo se napetost ali deformacijo [15].

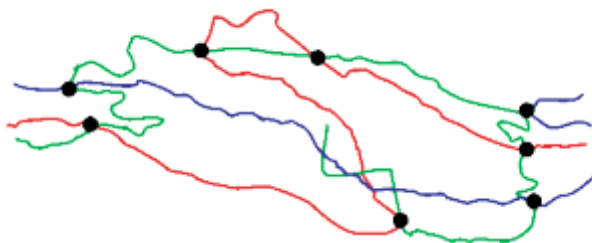
### 2.5.1 Viskoelastičnost gume

Dobro znan primer viskoelastičnega polimera je guma. Na molekularni ravni je guma sestavljena iz številnih polimernih verig. Te verige so zvite in premrežene (slika 3). Ko

pa deluje sila, se konformacija spremeni in veriga se raztegne v smeri sile, zaradi česar je v termodinamsko neugodnem stanju (slika 4). Ko sila popusti, se molekula povrne nazaj v prvotno stanje [16].



*Slika 3: Prikaz zvitih in prepletenih polimernih verig, preden nanje deluje napetost [16]*



*Slika 4: Prikaz razvitih polimernih verig, ko nanje deluje sila [16]*

Te verige imajo lastnost, da shranjujejo energijo, ki jo nato porabijo za premikanje. Med verigami pa se povzroči trenje, ki ima za posledico izgubo energije, ko se vrnejo v prvotni položaj [16].

## **2.5.2 Uporaba gumenih materialov**

Materiali na osnovi gume se pogosto uporabljajo v inženirskih aplikacijah, kot so pnevmatike, to pa zaradi svoje nizke togosti in visoke trdnosti [17]. Gume se pogosto uporabljajo tudi kot blažilci udarcev in tresljajev, saj absorbirajo vibracijsko energijo in zmanjšajo vibracije, ko se visoke zgradbe tresejo ob močnem vetru ali potresnih obremenitvah [18]. Viskoelastični materiali se uporabljajo v avtomobilskih odbijačih, čeladah (s penastim polnilom v notranjosti) itn. [14].

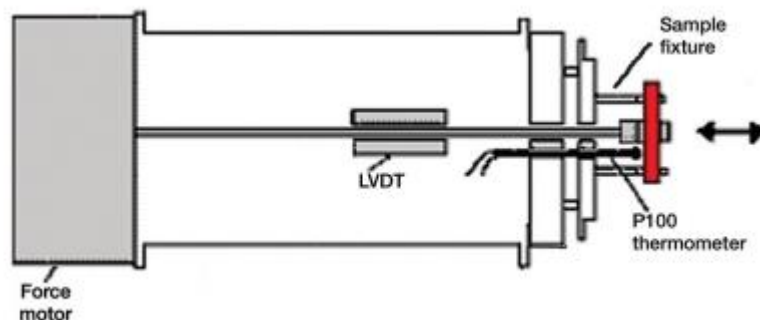
## **2.6 Analizne tehnike**

### **2.6.1 Dinamična mehanska analiza (DMA)**

Dinamična mehanska analiza (DMA) je metoda, ki se po navadi uporablja za določanje variacije mehanskih lastnosti materiala s temperaturo, časom, frekvenco, napetostjo,

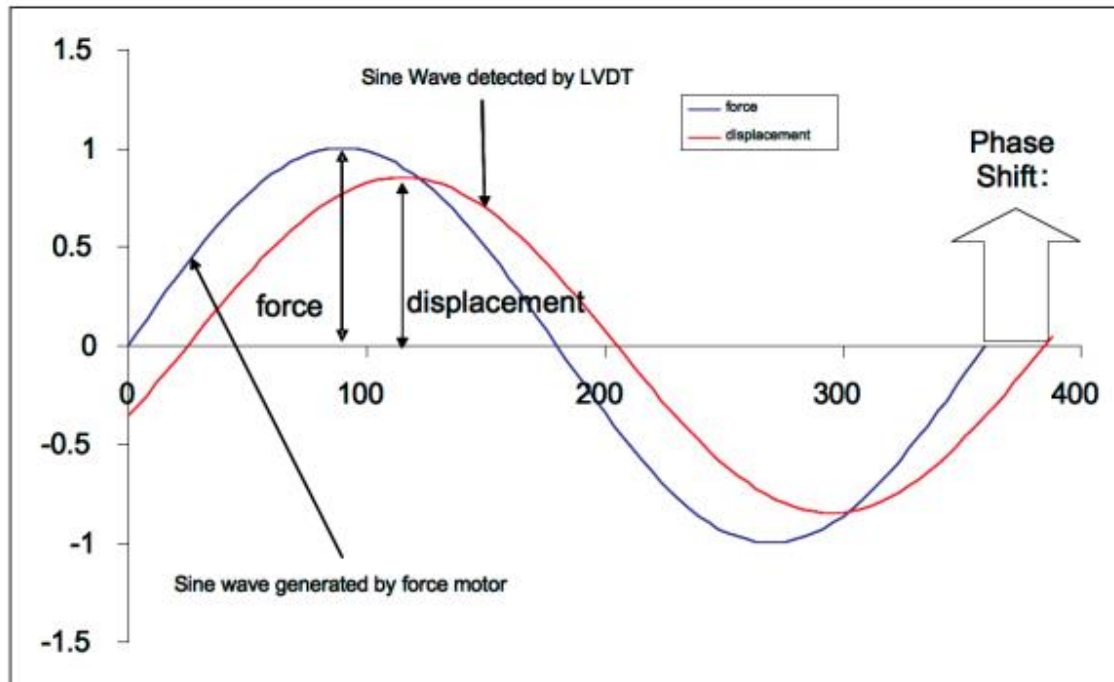
atmosfero ali kombinacijo teh parametrov [19]. DMA je ena od najbolj smiselnih metod za preizkušanje viskoelastičnih lastnosti zamreženih gum. Priznana je kot zelo zanesljiva tehnika karakterizacije, vendar so materiali, še posebej elastomeri, lahko zelo občutljivi za številne parametre, kot na primer amplitudo, temperaturo itn. Zato DMA poleg eksperimentalnih tehnik zahteva napredne veščine za natančen nadzor mehanske stimulacije in natančno merjenje mehanskega odziva gume. To zagotavlja, da so vsi pogoji, ki vplivajo na podatke in vodijo do nepravilne interpretacije, ustrezno obravnavani [20].

DMA deluje z uporabo sinusnih deformacij na vzorcih znane geometrije. Vzorci so lahko izpostavljeni nadzorovani napetosti ali nadzorovani deformaciji. Pod znano obremenitvijo se vzorec do določene mere deformira. Stopnja deformacije je odvisna od togosti materiala. Zmogljiv motor ustvarja sinusne valove, ki se prenašajo na vzorec preko pogonske gredi. Shematski diagram sistema DMA 8000 (slika 5), ki prikazuje njegovo zasnovo, nima vzmeti ali zračnih ležajev za podporo pogonske gredi [19].



Slika 5: Shema analitičnega sistema DMA 8000 [19]

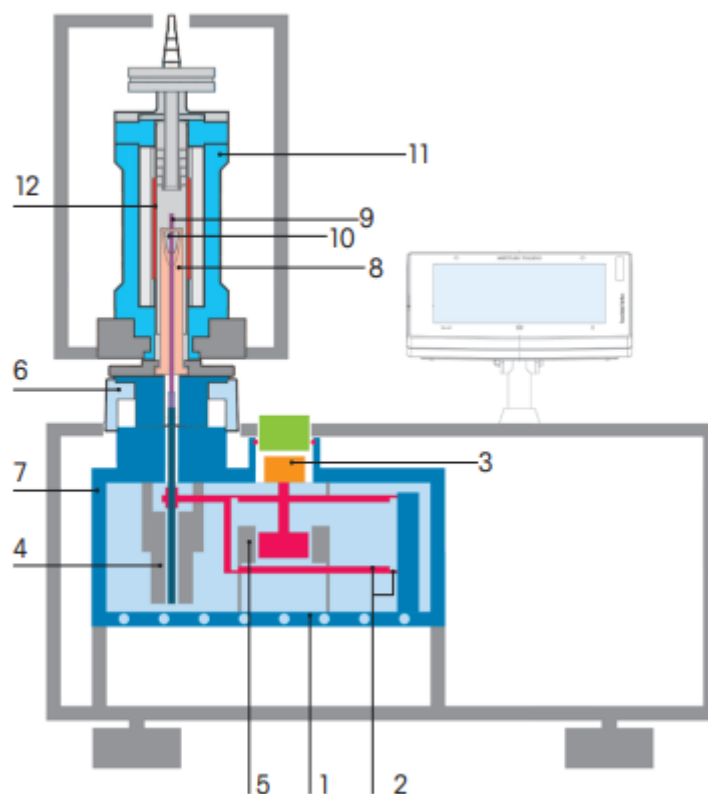
DMA meri modul akumulacije energije ( $E'$ ) in modul izgub ( $E''$ ), iz teh dveh meritev pa izračuna dušenje ( $E''/E'$ ), izraženo kot koeficient  $\tan \delta$ . Ker uporabljamo sinusno deformacijo, lahko modul izrazimo kot fazno komponento (slika 6) [19]. Modul akumulacije se po mehanski obremenitvi sprosti in predstavlja elastični odziv vzorca. Modul izgub pa v nasprotju z modulom akumulacije opisuje viskozni del vzorca, ki je enakovreden izgubi energije, ki se s trenjem pretvori v toploto. Podatki o modulu akumulacije in modulu izgub nam služijo za primerjavo med elastičnim in viskoznim obnašanjem materiala [21].



Slika 6: Prikazan odvisnosti med sinusno napetostjo in deformacijo ter s faznim zamikom in deformacijo [19]

### 2.6.2 Termomehanska analiza (TMA)

Termomehanska analiza TMA omogoča zaznavanje toplotnih učinkov (nabrekanje ali krčenje, mehčanje), določanje temperatur, ki so značilne za toplotni učinek, merjenje višine, deformacijskega koraka in določanje koeficientov raztezanja [22]. TMA je zasnovan za natančno uporabo sil in merjenje dimenzijskih sprememb na nanometrski ravni. Zato se na analizatorju TMA lahko izvajajo številni poskusi, kot so krivulje napetosti in deformacije, poskusi lezenja in relaksacije in celo poskusi dinamične mehanske analize [23]. TMA deluje z nadzorovano obremenitvijo, v atmosferi z nadzorovano temperaturo. Obremenitvena sila se lahko uporabi v načinu deformacije stiskanja, upogiba ali raztezanja z uporabo posebej zasnovanih sond [24]. Vzorec je po navadi vpet v držalo. Na vrhu je analitska enota, ki vključuje močnostni motor, linearni spremenljivi diferencialni transformator (LVDT), ki meri linearni pomik, in antenski senzor (slika 7). Sila se pogosto uporablja z elektronskim motorjem, lahko pa tudi z utežmi. V idealnem primeru je uporabljena sila zelo blizu ničle, tako da se material širi brez omejitve. S pomočjo TMA lahko razumemo, kako toplota vpliva na naš material [25].



Slika 7: Prikaz sheme sistema Mettler Toledo, TMA/SDTA 2+. 1 – vodno hlajenje, 2 – vzporedno vodenje z upogibnimi ležaji, 3 – nastavitvena utež, 4 – senzor (LVDT), 5 – generator sile, 6 – nastavitev višine, 7 – merilna celica s termostatom, 8 – podpora za vzorec, 9 – merilna sonda, 10 – senzor temperature vzorca, 11 – vodno hlajeni plašč peči, 12 – ogrevanje peči [26]

### 2.6.3 Analiza DL-TMA

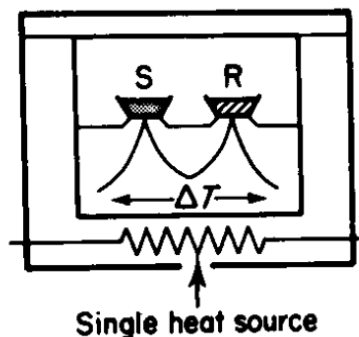
Analiza DL-TMA (dynamic load (force) TMA) je metoda za določanje viskoelastičnih lastnosti materialov. DL-TMA je način merjenja TMA, pri katerem sila deluje na vzorec pri določeni frekvenci. Z meritvami DL-TMA lahko določamo modul akumulacije in modul izgub. Tehnika je dobra za določanje fizikalnih prehodov ali kemijskih reakcij, ker je zelo občutljiva za spremembe modula [22]. DL-TMA je podobna DMA [27].

### 2.6.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

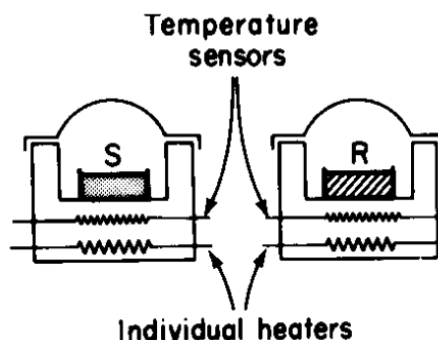
Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je tehnika toplotne analize, pri kateri merimo spremembo toplotne kapacitete ( $C_p$ ) kot funkcijo temperature. Med spremembo temperature DSC meri količino toplote, ki jo vzorec oddaja ali absorbira na podlagi temperaturne razlike med vzorcem in referenčnim materialom [28].

Poznamo dve vrsti tehnik DSC (sliki 8 in 9). Prva je DSC s kompenzacijo moči, kjer se temperatura vzorca in referenca nadzorujeta neodvisno z uporabo ločenih enakih peči.

Poznamo pa tudi DSC s toplotnim tokom (DSC Heat flux), kjer pa sta vzorec in referenca v eni pečici. Sprememba v entalpiji ali toplotni kapaciteti vzorca povzroči razliko v temperaturi med referenco in vzorcem. To razliko potem s kalibracijo prevedemo v spremembo entalpije ali  $C_p$  [29].



Slika 8: DSC s toplotnim tokom [29]



Slika 9: DSC s kompenzacijo moči [29]

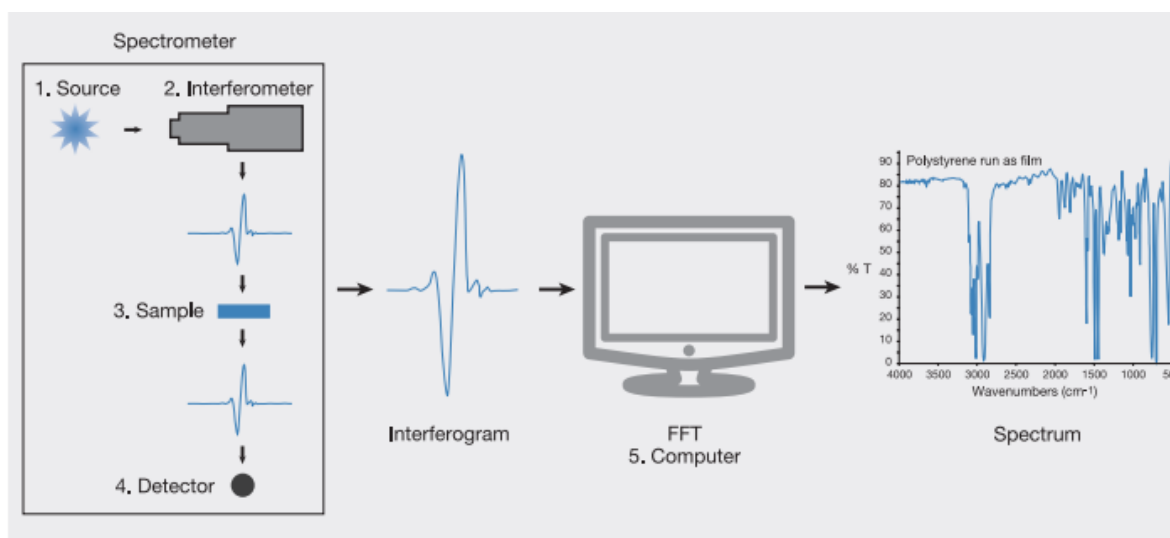
### 2.6.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

FT-IR je kratica za Fourierjevo transformacijo infrardeče svetlobe. IR-sevanje prehaja skozi vzorec, pri čemer se ga del absorbira. Kar se je absorbiralo v vzorcu, ustvari značilni spekter za točno ta vzorec (kot prstni odtis). Vsak infrardeči spekter je značilen le za eno molekulsko strukturo, ni dveh različnih molekulskih struktur, ki bi lahko ustvarili enak IR-spekter. Ime Fourierjeva transformacija pa, ker je za identifikacijo vzorca potrebna interpretacija frekvenčnega spektra oz. dekodiranje posameznih frekvenc. Frekvence se lahko dekodirajo z matematično tehniko, ki se imenuje Fourierjeva transformacija [30].

### 2.6.6 Postopek analize FT-IR

Na sliki 10 je prikazan postopek analize FT-IR.

1. Vir: žareče črno telo oddaja IR-energijo. Odprtina, skozi katero gre žarek, nadzoruje količino energije za vzorec.
2. Interferometer: spektralno kodiranje se izvede, ko žarek vstopi v interferometer. Interferogramski signal izstopi iz interferometra. Za natančno kalibracijo valovne dolžine se uporablja referenčni laser, pa tudi za nadzor položaja zrcala in časovni razpored pridobivanja podatkov.
3. Vzorec: žarek pride v prostor, v katerem je vzorec, in gre skozenj ali pa se odbije od njegove površine, odvisno od vrste analize. Pri tem pride do absorpcije specifičnih frekvenc energije, ki so značilne za vzorec.
4. Detektor: žarek na koncu pride v detektor, kjer se opravi končna meritev. Detektorji so zasnovani za merjenje posebnega interferogramskega signala.
5. Računalnik: signal, ki ga je detektor izmeril, se digitalizira in pošlje v računalnik, kjer se izvede Fourierjeva transformacija. Na koncu je IR-spekter predstavljen uporabniku za interpretacijo [30].



Slika 10: Prikaz postopka analize FT-IR [30]



### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Materiali

Vzorci gumenih zmesi so pripravili na Univerzi Mahatma Gandhi, Kerala v Indiji. Naši vzorci so iz naravnega kavčuka in vsebujejo polnilo, mešanico silicijevega dioksida in grafen oksida, v različnih koncentracijah.

Vzorci so:

- JKP\_21 – čisti naravni kavčuk,
- JKP\_22 – kompozit iz naravnega kavčuka z 0,5 phr polnila,
- JKP\_23 – kompozit iz naravnega kavčuka z 1,0 phr polnila,
- JKP\_24 – kompozit iz naravnega kavčuka z 2,0 phr polnila,
- JKP\_25 – kompozit iz naravnega kavčuka s 5,0 phr polnila,
- JKP\_26 – kompozit iz naravnega kavčuka z 10,0 phr polnila,
- JKP\_27 – kompozit iz naravnega kavčuka z 20,0 phr polnila.

#### 3.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

Vse vzorce smo testirali na infrardečem spektrometru (Perkin Elmer Spectrum 65s) s tehniko oslabiljene popolne odbojnosti (ATR). Za vsak vzorec smo posneli 10 meritev od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $600\text{ cm}^{-1}$  in z resolucijo  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Vse vzorce smo testirali z dinamično mehansko analizo (DMA) Perkin Elmer DMA 8000, natezno vpeti vzorec pa s frekvenco 1 Hz, amplitudo  $20\text{ }\mu\text{m}$ , temperaturo  $-80\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in s hitrostjo segrevanja  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Izvedli smo še tlačni test z dinamično mehansko analizo (DMA) Perkin Elmer DMA 8000 s frekvenco 1 Hz, obremenitvijo 0,01 N, force multiplier 1,5, v temperaturnem območju  $30\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in s hitrostjo segrevanja  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Potrebni so bili še podatki o debelini, širini in dolžini vzorca, ki so podani v tabeli 2.

*Tabela 2: Podatki o vzorcih, uporabljenih za meritve DMA, tlačno vpetje*

| Vzorec | Debelina (mm) | Širina (mm) | Dolžina (mm) |
|--------|---------------|-------------|--------------|
| JKP_21 | 1,96          | 6,0         | 8,0          |
| JKP_22 | 1,94          | 6,0         | 8,0          |
| JKP_23 | 1,96          | 6,0         | 8,0          |
| JKP_24 | 1,96          | 8,0         | 9,0          |
| JKP_25 | 1,96          | 6,0         | 8,0          |
| JKP_26 | 1,96          | 6,0         | 9,0          |
| JKP_27 | 1,96          | 7,0         | 8,0          |

### 3.4 Termomehanska analiza (DL-TMA)

Vse vzorce smo testirali z dinamično obremenitveno termomehansko analizo (DL-TMA) Mettler Toledo, TMA/SDTA 2+, s periodo 12 s, s silo 0,02–0,2 N, v temperaturnem območju 25–80 °C in s hitrostjo segrevanja 3 °C/min. Površino našega merjenega vzorca smo določili z digitalnim mikroskopom Keyence VHX 7000.

### 3.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Vse vzorce smo testirali na Mettler Toledo DSC 2. Uporabili smo lončke 40 µl Al. Teste smo izvajali v N<sub>2</sub> atmosferi.

Vzorce smo najprej segrevali z 10 °C/min od -70 °C do 20 °C, nato je 2 min sledil izotermni segment pri 20 °C, potem smo vzorec ohlajali z 10 °C/min od 20 do -70 °C, potem je za 10 min spet sledil izotermni segment pri -70 °C in na koncu smo vzorec znova segrevali od -70 °C do 20 °C.

### 3.6 Digitalni mikroskop

Površino vzorcev smo določili s pomočjo digitalnega mikroskopa Keyence VHX 7000. Vzorce smo odrezali in jih pogledali pod mikroskopom ob 20-kratni povečavi. Mikroskop omogoča določanje oblike vzorca, tudi če nimajo popolnoma ravnih robov (slika 11), in nam izračuna površino (slika 12).

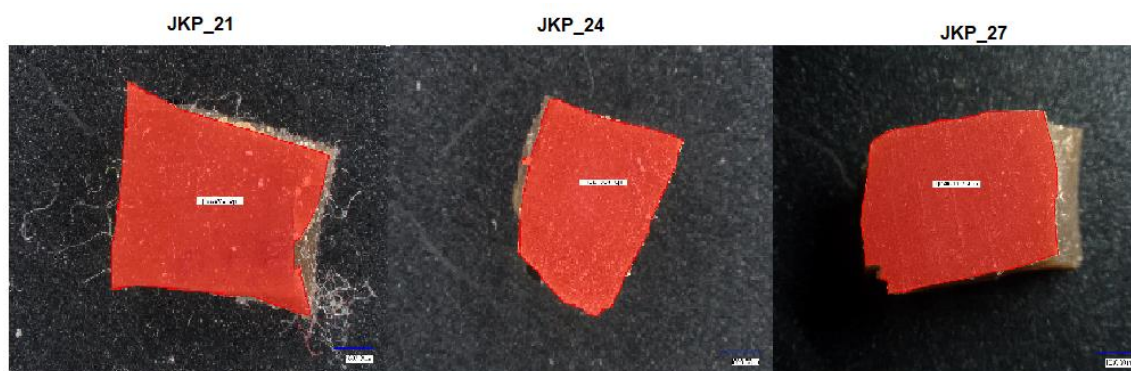
## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Določanje površine vzorcev na mikroskopu

Pri rezanju naših vzorcev smo ugotovili, da več polnila vsebuje naš vzorec, saj se lažje režejo.



Slika 11: Prikaz vzorcev pod mikroskopom ob 20-kratni povečavi



Slika 12: Prikaz površin vzorcev, izmerjenih z mikroskopom, ob 20-kratni povečavi

### 4.2 Rezultati FT-IR

Na sliki 13 je prikazan spekter vzorca JKP\_21, ki je po podatkih naravni kavčuk. Upoštevamo, da naravni kavčuk vsebuje metilne in metilenske skupine, zato so trije vrhovi med  $2840\text{ cm}^{-1}$  in  $3000\text{ cm}^{-1}$  pričakovani. Nenasičeni trak C-H naravnega kavčuka je pri  $3022\text{ cm}^{-1}$ , trak C=C je pri  $1665\text{ cm}^{-1}$  in trak C-H pri  $830\text{ cm}^{-1}$ , kar je skladno s prisotnostjo trisubstituirane vezi C=C. Kot opazimo, so trakovi v teh odsekih vidni, kar potrjuje, da je naš vzorec naravni kavčuk. Ostali trakovi vzorca od JKP\_22 pa do JKP\_27 predstavljajo naša polnila. Graf vzorcev JKP\_22 in JKP\_27 za ostale trakove je prikazan v prilogah (prilogi 4, 5). Za grafitenoksid so značilni trakovi pri valovni dolžini  $1720\text{ cm}^{-1}$ , kjer je vez C=O, potem imamo vez raztezanja in upogibanja OH pri  $1615\text{ cm}^{-1}$ , trak pa je tudi pri  $1087\text{ cm}^{-1}$  z vezjo C-O, ki se prekriva s trakom silicijevega dioksida, ki ima značilen trak pri  $1080\text{ cm}^{-1}$ , kjer je vez upogibanja Si-O. Za silicijev dioksid pa je značilen tudi trak pri  $800\text{ cm}^{-1}$ , kjer je vez zibanje Si-O. Naši spektri

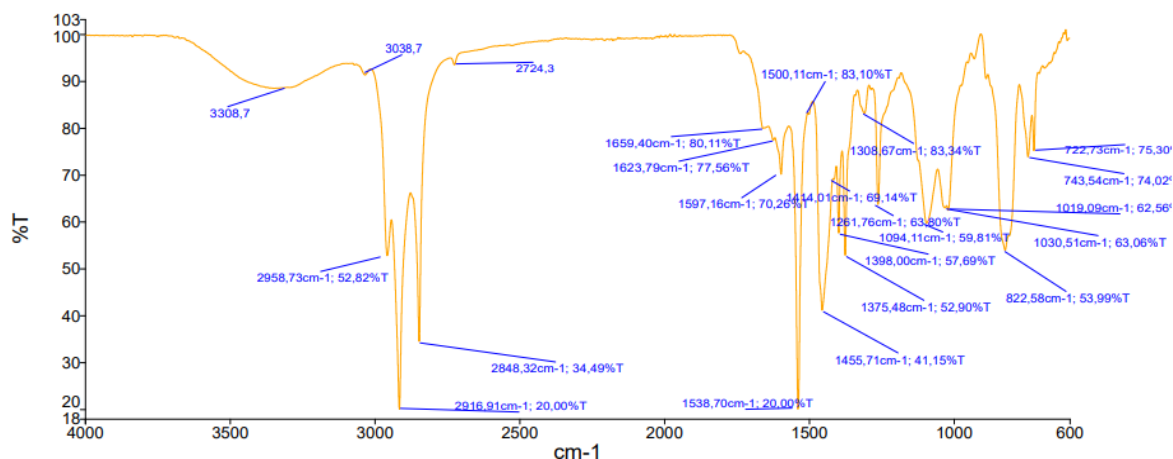
analize FT-IR naravnega kavčuka pa imajo trakove pri  $3038\text{ cm}^{-1}$ ,  $2916\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$  in  $830\text{ cm}^{-1}$ . Ti trakovi predstavljajo funkcionalne skupine CH, C=C, CH<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>, ki nakazujejo na naravni kavčuk s formulo  $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ .

*Tabela 3: Rezultati spektra FT-IR vzorca JKP\_21*

| Valovno število (cm <sup>-1</sup> ) | Transmitanca (%) | Kemijska vez                           |
|-------------------------------------|------------------|--|
| 3038,7                              |                  | raztezanje =C-H                        |
| 2916,9                              | 20,0             | asimetrično raztezanje CH <sub>2</sub> |
| 2848,3                              | 34,5             | simetrično raztezanje CH <sub>2</sub>  |
| 1659,4                              | 80,1             | raztezanje C=C                         |
| 1455,7                              | 41,2             | simetrično upogibanje CH <sub>3</sub>  |
| 1375,5                              | 52,9             | simetrično upogibanje CH <sub>3</sub>  |
| 822,6                               | 53,9             | C-H                                    |

*Tabela 4: Rezultati spektra FT-IR vzorca JKP\_22*

| Valovno število (cm <sup>-1</sup> ) | Transmitanca (%) | Kemijska vez                           |
|-------------------------------------|------------------|--|
| 3038,7                              |                  | raztezanje =C-H                        |
| 2917,9                              | 20,0             | asimetrično raztezanje CH <sub>2</sub> |
| 2850,3                              | 28,5             | simetrično raztezanje CH <sub>2</sub>  |
| 1733,3                              |                  | C=O                                    |
| 1655,1                              | 63,3             | raztezanje C=C                         |
| 1622,5                              | 55,5             | raztezanje in upogibanje O-H           |
| 1447,7                              | 29,2             | simetrično upogibanje CH <sub>3</sub>  |
| 1375,4                              | 31,6             | simetrično upogibanje CH <sub>3</sub>  |
| 1090,4                              | 50,2             | upogibanje C-O in Si-O                 |
| 832,9                               | 36,7             | zibanje C-H in Si-O                    |



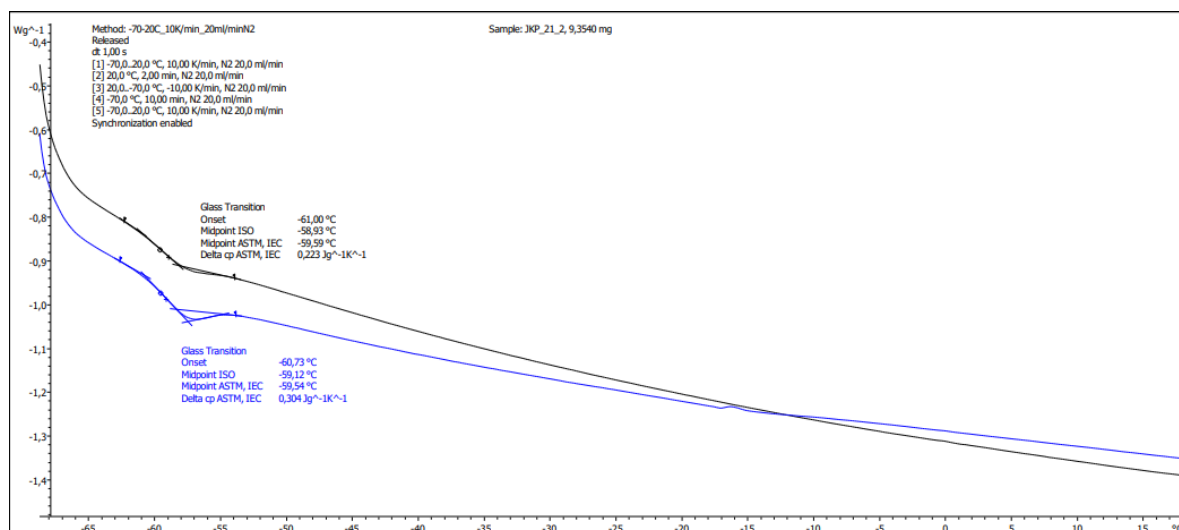
Slika 13: Prikaz spektra FT-IR za vzorec JKP\_21

Glede na rezultate iz zgornjih tabel (tabela 3 in 4) smo opazili, da se nam dva trakova prekrivata, in sicer trak, ki je značilen za silicijev dioksid pri valovnem številu  $1080\text{ cm}^{-1}$ , ter trak, ki je značilen pri grafitenoksidu  $1087\text{ cm}^{-1}$ . Trakova, ki se še prekrivata, sta  $830\text{ cm}^{-1}$ , ki je značilen za naravni kavčuk, in trak  $800\text{ cm}^{-1}$ , značilen pri silicijevem dioksidu.

### 4.3 Rezultati DSC

Pri meritvah DSC ni bilo nobenih težav. Ugotovili smo, da tudi če ima naravni kavčuk v sebi različno koncentracijo polnila, kot sta konjugat silicijevega dioksida in grafitenoksida, ta ne vpliva na steklasti prehod našega vzorca. Povprečen steklasti prehod vseh naših vzorcev je pri  $-59,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . V tabeli 5 so prikazani rezultati naše analize.

Slika 14 je primer prikaza vzorca JKP\_21.



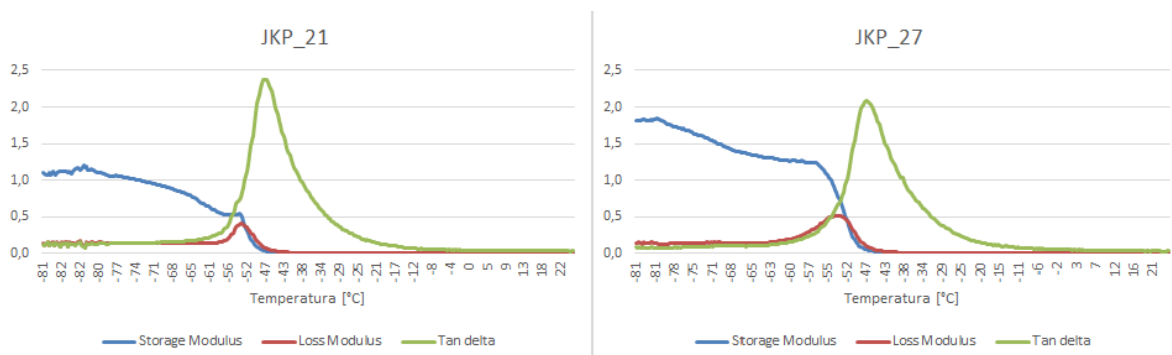
Slika 14: DSC termogram vzorca JKP\_21

Tabela 5: Rezultati meritev DSC

| Vzorec | $T_g$ (°C)      | $C_p$ (J/gK)  |
|--------|-----------------|---------------|
| JKP_21 | $-59,5 \pm 0,2$ | $0,2 \pm 0,1$ |
| JKP_22 | $-59,6 \pm 0,6$ | $0,2 \pm 0,1$ |
| JKP_23 | $-59,4 \pm 0,2$ | $0,3 \pm 0,1$ |
| JKP_24 | $-59,6 \pm 0,3$ | $0,3 \pm 0,2$ |
| JKP_25 | $-58,9 \pm 0,5$ | $0,2 \pm 0,1$ |
| JKP_26 | $-59,4 \pm 0,5$ | $0,2 \pm 0,1$ |
| JKP_27 | $-59,4 \pm 0,5$ | $0,2 \pm 0,2$ |

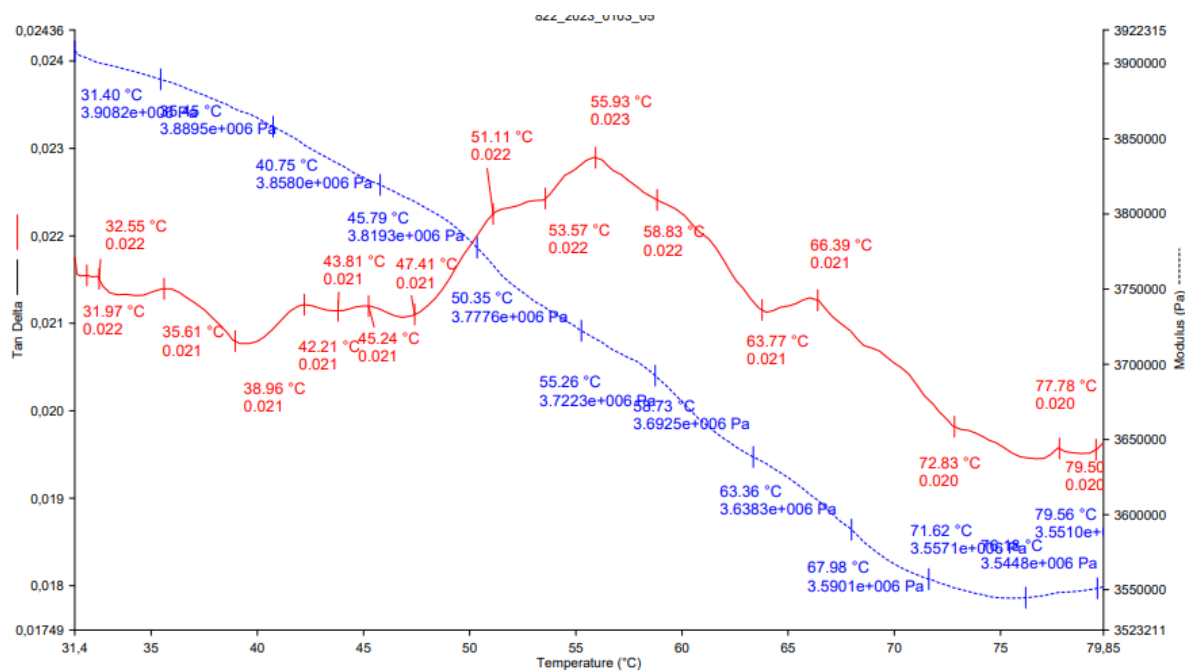
#### 4.4 Rezultati DMA

Iz grafov tan delta (slika 15) je videti vrh krivulje, iz katerega določimo steklasti prehod, ker smo meritve izvajali pri temperaturah od  $-80$  do  $25$  °C. Nato tan delta pade, ker se modul izgub manjša, kar pomeni, da se porablja manj energije za trenje med molekulami. Modul akumulacije pada postopoma, potem pa začne pri začetku dvigovanja tan delte padati hitreje, dokler ne pride do najnižje točke. Temperatura steklastega prehoda pri vzorcu JKP\_21 je  $-47,1$  °C, enako pri vzorcu JKP\_27, ki ima največ polnila. Rezultat potrjuje rezultate analize DSC, da polnila ne vplivajo na  $T_g$  naših vzorcev.



Slika 15: Prikaz grafa analize DMA nateznega vpetja

Slika 16 prikazuje rezultate meritve vzorca JKP\_21 v območju  $30$ – $80$  °C pri tlačnem vpetju. Modul akumulacije konstantno pada do neke  $75$  °C, medtem, ko je tan delta dosegel vrh pri  $56$  °C. Ker v tem temperaturnem območju ni znanega takega prehoda in ker so razlike majhne, sklepamo, da gre za napako v metodi.



Slika 16: Graf meritve DMA za vzorec JKP\_21 – v tlačnem vpetju

Tabela 6: Prikaz rezultatov tlačne analize DMA – modula akumulacije

| MODUL AKUMULACIJE |          |          |          |          |          |          |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Temp. [°C]        | 30       | 40       | 50       | 60       | 70       | 80       |
| JKP_21            | 3,91 MPa | 3,86 MPa | 3,78 MPa | 3,64 MPa | 3,56 MPa | 3,55 MPa |
| JKP_22            | 4,85 MPa | 4,84 MPa | 4,80 MPa | 4,71 MPa | 4,58 MPa | 4,48 MPa |
| JKP_23            | 4,14 MPa | 4,14 MPa | 4,01 MPa | 3,95 MPa | 3,83 MPa | 3,80 MPa |
| JKP_24            | 4,22 MPa | 4,09 MPa | 3,90 MPa | 3,63 MPa | 3,41 MPa | 3,23 MPa |
| JKP_25            | 4,39 MPa | 4,35 MPa | 4,24 MPa | 4,16 MPa | 4,09 MPa | 4,05 MPa |
| JKP_26            | 5,21 MPa | 5,10 MPa | 4,90 MPa | 4,82 MPa | 4,83 MPa | 4,88 MPa |
| JKP_27            | 5,49 MPa | 5,21 MPa | 4,85 MPa | 4,41 MPa | 4,22 MPa | 4,21 MPa |

Tabela 7: Prikaz rezultatov tlačne analize DMA – tan delta

| TAN DELTA  |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temp. [°C] | 30    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    |
| JKP_21     | 0,022 | 0,021 | 0,022 | 0,021 | 0,020 | 0,020 |
| JKP_22     | 0,024 | 0,020 | 0,018 | 0,018 | 0,020 | 0,020 |
| JKP_23     | 0,022 | 0,020 | 0,020 | 0,022 | 0,022 | 0,020 |
| JKP_24     | 0,030 | 0,032 | 0,037 | 0,038 | 0,032 | 0,030 |
| JKP_25     | 0,025 | 0,030 | 0,037 | 0,042 | 0,042 | 0,036 |
| JKP_26     | 0,025 | 0,028 | 0,035 | 0,041 | 0,041 | 0,038 |
| JKP_27     | 0,058 | 0,072 | 0,090 | 0,096 | 0,089 | 0,077 |

Pri analizi DMA je prišlo do težav zaradi temperature. Na začetku smo hoteli izvajati meritve pri temperaturah 25–80 °C, vendar zaradi temperature v laboratoriju nismo uspeli doseči svoje želene temperature. Zato smo se odločili, da bomo meritve opravili pri temperaturah 30–80°C. Potem je pri meritvah potekalo vse v redu, nismo imeli nobenih težav več. Na naše meritve je lahko vplivala tudi moč zategnitve našega vzorca v tlačno prižemo – lahko da je bil vzorec na eni strani bolj zategnjen kot na drugi. Meritve so bile lahko odvisne tudi od velikosti vzorca. Iz tabele 6 je razvidno, da se modul akumulacije naših vzorcev na začetku z večjo količino polnila v vzorcu zvišuje, potem malo pade in se nato spet dvigne. Da bi lahko ugotovili, zakaj je do tega prišlo, bi z našimi vzorci morali narediti še več analiz, mogoče pri različnih temperaturah in frekvencah. V tabeli 7 so podani podatki o tan delta.

#### 4.5 Rezultati DL-TMA

Na začetku DL-TMA je bilo treba nastaviti metodo. Poznali smo že ustrezno temperaturno območje (25–80 °C), določiti smo morali še amplitudo. Začeli smo z manjšimi periodami, in sicer s periodo 6 s in silo 0,01-0,1 N, nato smo povečali amplitudo na 12 s in 18 s, spremenili smo tudi silo z 0,01–0,1 N na 0,02–0,2 N ter ponovili vse meritve z istimi tremi amplitudami, torej s 6 s, 12 s in 18 s. Da smo amplitudo izbrali, pa smo naredili še poskus z amplitudo 12 s in silo 0,03–0,3 N. Po določitvi naše amplitude (perioda 12 s), sile (0,02–0,2 N) ter atmosfere (20 ml N<sub>2</sub>) smo lahko začeli izvajati meritve.

Slika 17 je primer meritve DL-TMA vzorca JKP\_21.





Slika 17: Graf meritve DL-TMA vzorca JKP\_21\_1

Tabela 8: Prikaz rezultatov analize DL-TMA

| Temp. [°C] | 30      | 40      | 50      | 60      | 70      | 80      |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| JKP_21     | 1,0 MPa | 1,1 MPa | 1,1 MPa | 1,0 MPa | 1,0 MPa | 1,0 MPa |
| JKP_22     | 0,8 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa |
| JKP_23     | 0,8 MPa | 0,8 MPa | 0,8 MPa | 0,8 MPa | 0,8 MPa | 0,8 MPa |
| JKP_24     | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa | 0,9 MPa |
| JKP_25     | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa |
| JKP_26     | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa | 0,7 MPa |
| JKP_27     | 0,6 MPa | 1,1 MPa | 1,1 MPa | 1,1 MPa | 1,1 MPa | 1,1 MPa |

Iz naših rezultatov je razvidno, da je tan delta pri vseh vzorcih enak, in sicer 0,4. Iz tabele 8 lahko razberemo, da se modul akumulacije z večanjem deleža polnila zmanjšuje, na koncu pa se znova dvigne. Da bi lahko izvedeli, zakaj je do tega prišlo, bi morali izvesti še več analiz. Pri novih analizah bi lahko uporabili nove parametre, torej drugačno silo, temperaturo in amplitudo. Že med samim izvajanjem analiz smo ugotovili, da smo naleteli na določene omejitve. Pri analizi DL-TMA smo imeli težave, saj so bili rezultati naših meritev z njihovim ponavljanjem na naših vzorcih vedno drugačni. Naše paralelke vzorcev so se razlikovale tudi do 27 %. Na razlike med rezultati pri analizi DL-TMA menimo, da je najbrž vplivala površina, ki smo jo uporabili pri karakterizaciji naših rezultatov. Tako menimo, ker smo izvedli analizo, pri kateri smo uporabili najmanjšo 7,82 mm<sup>2</sup> (min.) (priloga 1), največjo 14,28 mm<sup>2</sup> (maks.) (priloga 2) in povprečno 11,05 mm<sup>2</sup> (pov.) (priloga 3) površino za karakterizacijo našega rezultata. Naši rezultati so se razlikovali glede na uporabljeno površino. Najmanjši rezultat je prišel z uporabo največje površine, največji z uporabo najmanjše površine in vmesni rezultat z uporabo povprečne površine. Zato so bili rezultati, izmerjeni z istim koščkom vzorca, primerljivejši, kot pa rezultati, izmerjeni z novim koščkom vzorca. Na koncu smo se odločili, da bomo za našo karakterizacijo uporabili povprečno površino.

Kot smo že omenili, so se naši rezultati paralelek razlikovali tudi do 27 %, zato smo se odločili, da je najbolje primerjati rezultate paralelek, ki so med sabo odstopale do 12 %.

#### **4.6 Primerjava rezultatov analiz DMA in DL-TMA**

Pri primerjavi naših rezultatov analiz DMA in DL-TMA smo ugotovili, da so naši rezultati vzorcev precej različni. Razloga, zakaj je do teh razlik prišlo, ne poznamo. Menimo, da se vzroki lahko skrivajo v različni površini naših vzorcev, torej odvisno od tega, ali je naša površina ravna ali ne, ter v velikosti površine. Do razlik je lahko prišlo tudi zaradi razlike med frekvencami, ki smo jih uporabili pri analizi. Oba instrumenta delujeta po enakem principu, zato lahko zavržemo našo hipotezo o primerljivosti naših rezultatov med DL-TMA analizo in DMA analizo. Ugotovili smo tudi, da se pri analizi DMA modul akumulacije  $E'$  s temperaturo manjša, torej višja kot je temperatura, manjši bo modul akumulacije. Pri analizi DL-TMA smo opazili, da se modul akumulacije  $E'$  povečuje na začetku, nato pa ostaja enak. Kar pa ne velja za  $\tan \delta$ , ki z višanjem temperature ostaja enak pri DL-TMA, pri DMA (tlačno vpetje) pa niha. Z analizo DMA smo dokazali našo hipotezo, da višanje temperature negativno vpliva na trdnost, saj se modul akumulacije in modul izgub zmanjšujeta z višanjem temperature, za deformacijo pa je potrebna manjša sila. Če bi hoteli izvedeti več o tem, bi morali izvesti še več analiz. Potrdili smo tudi hipotezo, da smo po koncu našega diplomskega dela spoznali in razumeli dve tehniki dinamične termomehanske analize.

## 5 SKLEP

Pri izvajanju našega diplomskega dela smo podrobneje spoznali dve tehniki, in sicer DMA (dinamična mehanska analiza) in DL-TMA (dinamično obremenitvena termomehanska analiza). Pri spoznavanju obeh tehnik smo sklepali, da če želimo primerjati naše rezultate, moramo pri analizi DMA izvesti tlačni preizkus, saj je ta primerljivejši s kompresijo, ki jo izvajamo pri analizi DL-TMA. Pri analizi DL-TMA smo naleteli na nekaj omejitev, in sicer se nam rezultati paralelek niso ujemali, bili so različni. Zato smo meritve poskušali večkrat ponoviti z istim vzorcem, vendar na različne načine, in sicer tako, da smo naš vzorec pustili v napravi in meritve ponovili, ko je temperatura dosegla začetne temperature; drugi način pa je bil, da smo naš košček vzorca vzeli iz naprave in počakali, da se je ta ohladila, nato smo jo ničlirali in vanjo vstavili nov košček vzorca. Po več izvedenih poskusih smo ugotovili, da imajo meritve, pri katerih koščka vzorca ne vzamemo iz naprave, večjo možnost ponovljivih rezultatov. Najbolj primerljivi rezultati so bili izmerjeni po drugi in tretji meritvi z istim koščkom vzorca, ne da bi tega odstranili iz naprave. Na koncu smo uporabili rezultate vzorcev tistih paralelek, ki so se med seboj razlikovale največ do 12 %, druge paralelke smo zavrgli. Ugotovili smo tudi, da se naše paralelke razlikujejo glede na površino našega vzorca. Torej večja kot je bila površina, manjši je bil modul akumulacije in tan delta; in manjša kot je bila površina, večji je bil modul akumulacije in večji je bil tan delta. Pri tlačni analizi DMA smo ugotovili, da se naši rezultati ne ujemajo z rezultati analize DL-TMA, kar pomni, da lahko našo hipotezo o primerljivih rezultatih obeh analiz zavržemo. Razloga za razlike med rezultati ne poznamo, ne vemo točno, do kakšnih razlik je lahko prišlo glede na to, kako smo naš vzorec vpeli, morda je bil na eni strani bolj zategnjen kot na drugi strani, najbrž pa je vplivala tudi površina našega vzorca. Pri obeh analizah smo opazili, da se modul akumulacije manjša s temperaturo, tan delta pa se povečuje. To potrjuje našo hipotezo, da višanje temperature negativno vpliva na mehanske lastnosti materiala, trdnost. Na te rezultate je lahko vplivala tudi frekvenca, pri kateri smo izvajali meritve, da bi to lahko potrdili, bi morali izvesti še več analiz. Smo pa v raziskavah o modulu akumulacije in modulu izgub zaznali, pa tudi to, da je modul akumulacije večji pri višjih frekvencah, modul izgub pa manjši. Pri analizi DMA smo opravili tudi natezni preizkus pri nižjih temperaturah kot pri tlačnem, zato tudi lahko razberemo steklasti prehod, ki je pri vzorcu JKP\_21  $-47,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pri vzorcu JKP\_27 pa  $-47,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Če te steklaste prehode primerjamo s steklastimi prehodi, izmerjenimi pri analizi DSC, se razlikujejo, kar je posledica tega, da pri analizi DMA uporabljamo drugačno hitrost in način obremenitve, to pa vpliva tudi na module. Zato je  $T_g$ , merjen z analizo DMA, vedno pri višji temperaturi, kot če ga merimo z analizo DSC. Pri analizi DSC sta steklasta prehoda pri vzorcu JKP\_21  $-59,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  in pri vzorcu JKP\_27  $-59,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pri naših vzorcih smo naredili tudi spektre FT-IR, nato pa smo njihove trakove primerjali s trakovi naravnega kavčuka. Trakovi so se ujemali, kar potrjuje, da je v naših vzorcih naravni kavčuk. Primerjali smo tudi trakove naših polnil silicijevega dioksida in graftenoksida in tako pri vzorcih od JKP\_22 do JKP\_27 potrdili, da vsebujejo ta dva polnila. Opazili smo še, da se naši trakovi med seboj tudi prekrivajo. Trakova, ki se med seboj prekrivata, sta trak  $1080\text{ cm}^{-1}$ , značilen za silicijev dioksid, ter trak, ki je

---

značilen pri graftenoksidu,  $1087\text{ cm}^{-1}$ . Trakova, ki se še prekrivata, sta trak  $830\text{ cm}^{-1}$ , značilen za naravni kavčuk, in trak  $800\text{ cm}^{-1}$ , značilen za silicijev dioksid. Iz spektrov FT-IR lahko tudi opazimo vrhove za vse funkcionalne skupine naravnega kavčuka. Ti vrhovi so pri valovnih številih  $3038\text{ cm}^{-1}$ ,  $2916\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$  in  $830\text{ cm}^{-1}$ . Po končanem eksperimentalnem delu pa se pojavijo nove hipoteze in vprašanja, ali bi bili rezultati bolj primerljivi z uporabo iste frekvence, ali bi se rezultati bolj primerjali, če bi uporabili isto površino vzorca pri obeh analizah.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] B., Erman, J. E., Mark, C. M., Roland, Science and technology of rubber, Fourth ed., 2013 Elsevier Inc., 1995. <https://doi.org/10.5860/choice.32-2771>.
- [2] Subrata Das, Summary on rubber technology, (2014) 1–36.
- [3] R. J., Schaefer, Harris' Shock and Vibration handbook, Chapter 33: MECHANICAL PROPERTIES OF RUBBER, 2 (1991) 117–137.
- [4] A. M., Kumar, C. S. S. R., Nijasure, Vulcanization of rubber. Reson 2, 55–59 (1997), (1997) 55–59.
- [5] C., Huang, G., Huang, S., Li, M., Luo, Effects of Strain Induced Crystallization on the Molecular Dynamics of Unvulcanized Natural Rubber, Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Mater. Sci. Eng. 33 (2017) 51–58. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2017.09.010>.
- [6] R. P., Brown, An Investigation of the Reproducibility of Rubber Hardness Tests, 10 (1991) 117–137.
- [7] K., Muniandy, Natural rubber in engineering applications, 63 (1990) 261–267.
- [8] M., Adamiak, Abrasion Resistance of Materials, 2012. <https://doi.org/10.5772/1083>.
- [9] M.-J., Wang, M., Morris, Rubber Reinforcement with Particulate Fillers, 2021. <https://doi.org/10.3139/9781569907207.fm>.
- [10] R. N., Datta, F. A. A., Ingham, Rubber Technologist's Handbook: Chapter 6: Rubber Additives - Compounding Ingredients, 1st ed., Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001.
- [11] Nasruddin, T., Susanto, Study of the mechanical properties of natural rubber composites with synthetic rubber using used cooking oil as a softener, Indones. J. Chem. 20 (2020) 967–978. <https://doi.org/10.22146/ijc.42343>.
- [12] I., Sarkar Phyllis, A. K., Tortora, G., Johnson, Glass Transition Temperature, The Fairchild Books Dictionary of Textiles, 2022.
- [13] T., Linear, E., Solid, Viscoelasticity, (1830) 283–342.
- [14] A. N., Introduction, W. D. Callister, D. G., Rethwisch, Materials Science and Engineering, 10th ed., | Hoboken, NJ : Wiley, 2018.
- [15] W., Pichayakorn, J., Suksaeree, P., Boonme, Mechanical and Viscoelastic Properties of Natural Rubber Based Blends and IPNs, The Royal Society of Chemistry, 2013. <https://doi.org/10.1039/9781849737647-00481>.
- [16] L., Dunn, Introduction to Viscoelasticity in Polymers and its Impact on Rolling Resistance in Pneumatic Tyres, Int. J. Squiggly Wobbly Mater. 23 (2019) 1–8.
- [17] M., Vizcaíno-Vergara, L. B., Tunncliffe, J. J. C., Busfield, L., Kari, Viscoelastic characterisation of carbon black reinforced rubber using the torsion pendulum: Guidelines and temperature sweep results, Polym. Test. 114 (2022) 107692. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107692>.
- [18] T. L., De Sousa, F., Kanke, J. T., Pereira, C. A., Bavastri, Property identification of viscoelastic solid materials in nomograms using optimization techniques, J.

- Theor. Appl. Mech. 55 (2017) 1285–1297. <https://doi.org/10.15632/jtam-pl.55.4.1285>.
- [19] PerkinElmer Inc., Principles and applications of thermal analysis; Dynamic Mechanical Analysis ( DMA ) A Beginner ' s Guide, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2008.
- [20] KGK - Rubberpoint, Dynamic mehchanical analysis to improve material performance, (2012). [https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/paid\\_content/artikel/1504.pdf](https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/paid_content/artikel/1504.pdf).
- [21] GÖTTFERT Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH: Storage and loss modulus, (n. d.). <https://www.goettfert.com/application-knowledge/applications/for-elastomer-testing/storage-and-loss-modulus> (accessed June 21, 2023).
- [22] A., Hammer, Thermal Analysis of Polymers Selected Applications, Mettler Toledo AG, 2013. <https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysi/TA-PDF/Part of Polymers-Selected Applications.pdf>.
- [23] K. P., Menard, Thermomechanical Analysis Basics : Part 2 Mechanical Testing, Perkin Elmer Inc., Shelton, CT USA, 2003. [https://www.s4science.at/wordpress/wp-content/uploads/2019/04/Thermomechanical-Analysis-Basics\\_Mechanical-Testing.pdf](https://www.s4science.at/wordpress/wp-content/uploads/2019/04/Thermomechanical-Analysis-Basics_Mechanical-Testing.pdf).
- [24] TA Instruments, Thermomechanical analysis, (2018). <https://covalentmetrology.com/wp-content/uploads/2020/10/TA-Instruments-Q400-Spec-Sheet.pdf>.
- [25] PerkinElmer Inc., A Beginners Guide to TMA 4000, (2013). <https://dokumen.tips/documents/a-beginners-guide-to-tma-4000-perkinelmer.html?page=1>.
- [26] Mettler Tledo, Thermomechanical Analysis for All Requirements, Mettler-Toledo GmbH, Švica, Schwerzenbach, 2016. [https://www.donho.com.tw/uploadfiles/689/Products/Mettler-Toledo-Swiss-laboratory-instrument/Thermal-analysis/mettler-toledo-thermomechanical-analysis-\\_tma\\_.pdf](https://www.donho.com.tw/uploadfiles/689/Products/Mettler-Toledo-Swiss-laboratory-instrument/Thermal-analysis/mettler-toledo-thermomechanical-analysis-_tma_.pdf).
- [27] D. M., Price, Thermomechanical, dynamic mechanical & dielectric methods, in: S. Gaisford, V. Kett, P. Haines (Eds.), Princ. Therm. Anal. Calorim., 2nd ed., The royal society of chemistry, 2002: 94–125.
- [28] P., Gill, T. T., Moghadam, B., Ranjbar, Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience., J. Biomol. Tech. 21 (2010) 167–193.
- [29] H. K. D. H., Bhadeshia, Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis, Univ. Cambridge, Mater. Sci. Metall. (2002). [www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf](http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf).
- [30] T., Nicolet, Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy Introduction, (2013).

**SEZNAM SLIK**

|   |    |
|---|----|
| Slika 1: Postopek vulkanizacije [1] .....   | 3  |
| Slika 2: (a) Obremenitev v odvisnosti od časa, pri čemer je obremenitev uporabljena v trenutku pri času $t_a$ in sproščena pri času $t_r$ . Za cikel obremenitve in časa $v$ (a) so odzivi deformacije glede na čas popolnoma elastični (b), viskoelastični (c) in viskozni (d) [14] .....  | 8  |
| Slika 3: Prikaz zvitih in prepletenih polimernih verig, preden nanje deluje .....   | 9  |
| Slika 4: Prikaz razvitih polimernih verig, ko nanje deluje sila [16].....   | 9  |
| Slika 5: Shema analitičnega sistema DMA 8000 [19] .....   | 10 |
| Slika 6: Prikaz odvisnosti med sinusno napetostjo in deformacijo ter s faznim zamikom in deformacijo [19].....  | 11 |
| Slika 7: Prikaz sheme sistema Mettler Toledo, TMA/SDTA 2+. 1 – vodno hlajenje, 2 – vzporedno vodenje z upogibnimi ležaji, 3 – nastavitvena utež, 4 – senzor (LVDT), 5 – generator sile, 6 – nastavitev višine, 7 – merilna celica s termostatom, 8 – podpora za vzorec, 9 – merilna sonda, 10 – senzor temperature vzorca, 11 – vodno hlajeni plašč peči, 12 – ogrevanje peči [26]..... | 12 |
| Slika 8: DSC s toplotnim tokom [29] .....   | 13 |
| Slika 9: DSC s kompenzacijo moči [29].....  | 13 |
| Slika 10: Prikaz postopka analize FT-IR [30].....   | 14 |
| Slika 11: Prikaz vzorcev pod mikroskopom ob 20-kratni povečavi .....  | 17 |
| Slika 12: Prikaz površin vzorcev, izmerjenih z mikroskopom, ob 20-kratni povečavi.  | 17 |
| Slika 13: Prikaz spektra FT-IR za vzorec JKP_21 .....   | 19 |
| Slika 14: DSC termogram vzorca JKP_21 .....   | 19 |
| Slika 15: Prikaz grafa analize DMA nateznega vpetja .....   | 20 |
| Slika 16: Graf meritve DMA za vzorec JKP_21 – v tlačnem vpetju .....  | 21 |
| Slika 17: Graf meritve DL-TMA vzorca JKP_21_1.....  | 23 |

---

**SEZNAM TABEL**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Prikaz nekaterih okvirnih vrednosti fizikalnih lastnosti posameznih kavčukov | 7  |
| Tabela 2: Podatki o vzorcih, uporabljenih za meritve DMA, tlačno vpetje                | 16 |
| Tabela 3: Rezultati spektra FT-IR vzorca JKP_21  | 18 |
| Tabela 4: Rezultati spektra FT-IR vzorca JKP_22  | 18 |
| Tabela 5: Rezultati meritev DSC  | 20 |
| Tabela 6: Prikaz rezultatov tlačne analize DMA – modula akumulacije                    | 21 |
| Tabela 7: Prikaz rezultatov tlačne analize DMA – tan delta                             | 22 |
| Tabela 8: Prikaz rezultatov analize DL-TMA   | 23 |



**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

$T_g$  - temperatura steklastega prehoda

$C_p$  - specifična toplota

$t_a$  - obremenitev, uporabljena v trenutku pri času

$t_r$  - obremenitev, sproščena pri času

$E'/G'$  - modul akumulacije

$E''$  - modul izgub

---

**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

DMA - dinamična mehanska analiza

LVDT - linearni spremenljivi diferencialni transformator

TMA - termomehanska analiza

DL-TMA - dinamično obremenitvena termomehanska analiza

FT-IR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

NR - naravni kavčuk

EPDM/EPM - etilensko propilenska guma

NBR - nitrilna guma

CR - kloroprenska guma

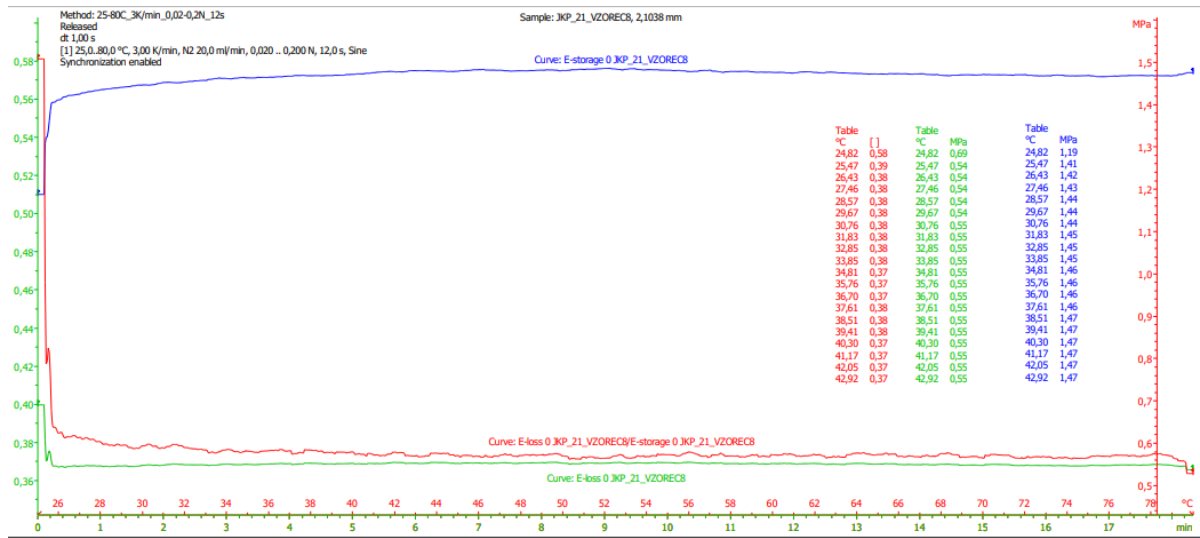
VMQ/MVQ/HTV - silikon

ACM - akrilna guma

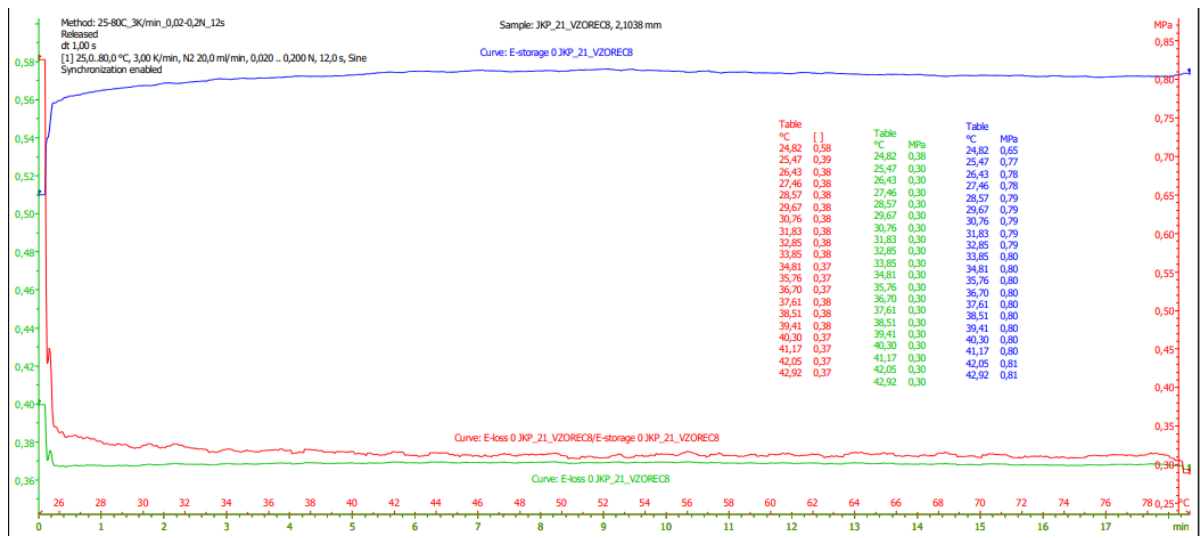
CTE - koeficient toplotnega raztezanja

**PRILOGE**

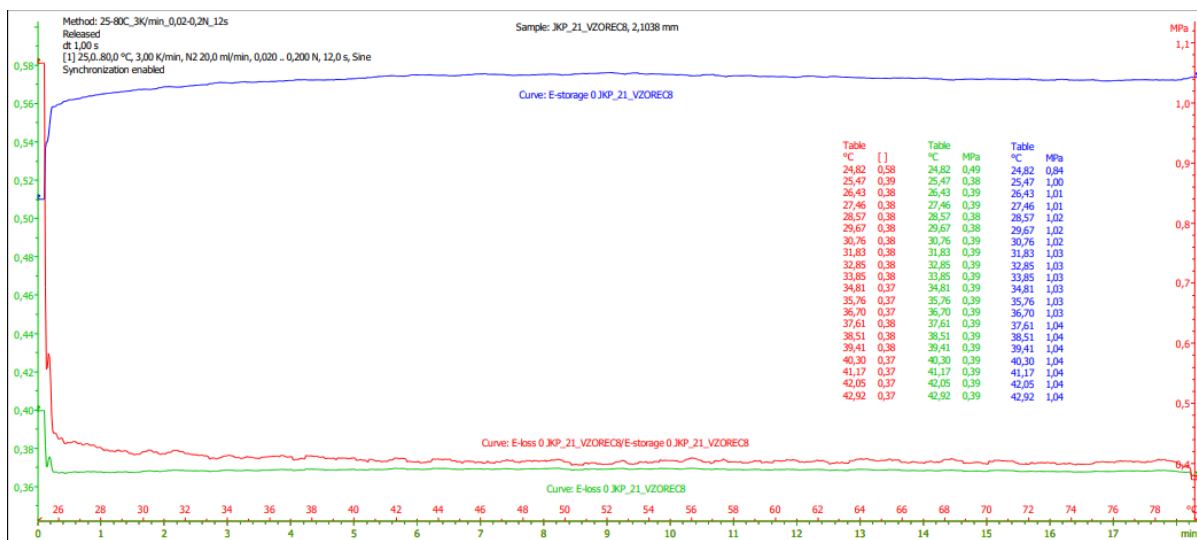
**Priloga 1: Rezultat meritve DLT-TMA za vzorec JKP\_21\_MIN**



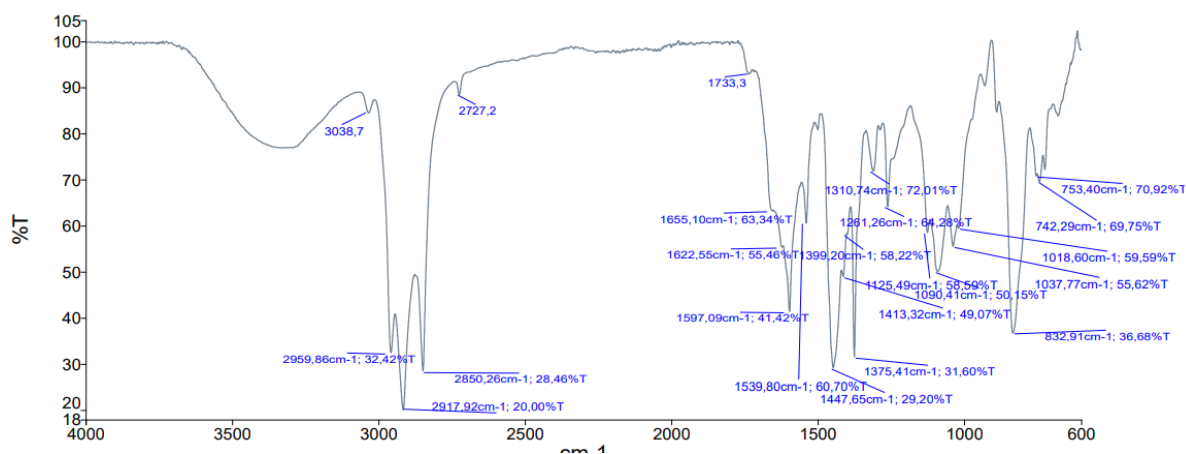
**Priloga 2: Rezultat meritve DL-TMA za vzorec JKP\_21\_MAX**



### Priloga 3: Rezultat meritve DL-TMA za vzorec JKP\_22\_POV



### Priloga 4: FT-IR-graf vzorca JKP\_22



### Priloga 5: FT-IR-graf vzorca JKP\_27

