

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Jernej IZDA

**RAZVOJ VREMENSKO OBSTOJNE NR/EPDM  
ZMESI ZA APLIKACIJE V AVTOMOBILSKEM  
VZMETENJU**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, junij 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# **RAZVOJ VREMENSKO OBSTOJNE NR/EPDM ZMESI ZA APLIKACIJE V AVTOMOBILSKEM VZMETENJU**

Magistrsko delo

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| Študent:           | Jernej IZDA                        |
| Študijski program: | Tehnologija polimerov, II. stopnja |
| Mentorica:         | doc. dr. Kaja KUPNIK               |
| Somentor:          | izr. prof. dr. Blaž NARDIN         |
| Delovni mentor:    | Gašper ŽAKELJ, mag. kemije         |

Slovenj Gradec, junij 2025

## IZJAVA

Podpisani Jernej Izda izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- magistrsko delo zaradi zagotavljanja konkurenčne prednosti, varstva industrijske lastnine ali tajnosti podatkov naročnika:

ne sme biti javno dostopno do 1. 7. 2026.

Po preteku časovno omejenega javnega dostopa v skladu s 1. odstavkom 21. člena in 23. členom Zakona o avtorski in sorodnih pravicah (Ur. l. RS, št. 16/2007-UPB in spremembe) dovoljujem, da se zgoraj navedeno magistrsko delo shrani v Knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu prek repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, \_\_\_\_\_

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

## **ZAHVALA**

Na tem mestu bi se rad zahvalil vsem prijateljem in družini za podporo ves čas moje študijske poti. Velika zahvala gre mentorici doc. dr. Kaji Kupnik in somentorju izr. prof. dr. Blažu Nardinu za vso pomoč in tehnične usmeritve med pisanjem magistrske naloge. Še posebej bi se rad zahvalil delovnemu mentorju Gašperju Žaklju za pomoč in podporo pri eksperimentalnem delu. Velika zahvala gre tudi podjetju Siliko d. o. o., ki mi je omogočilo izvedbo magistrske naloge.

## **POVZETEK**

### **Razvoj vremensko obstojne NR/EPDM zmesi za aplikacije v avtomobilskem vzmetenju**

Nenehno zaostrovanje materialnih zahtev in splošna potrošniška naravnost vplivata na konstanten razvoj novih konceptov tehnologij vzmetenja, ki jim mora ves čas slediti tudi razvoj materialov. Slednji temelji predvsem na inovativnem pristopu mešanic in s tem izpolnjevanju več zahtev hkrati. Zaradi dobrih mehanskih in dinamičnih lastnosti so trenutne mešanice osnovane večinoma na naravnem in butadienskem kavčuku, kjer pa zaradi nenasičenosti glavnih verig opazujemo hitrejša pojava oksidacije ali ozonske cepitve in s tem povezane izgube mehanskih lastnosti. V raziskovalnem delu smo razvili inovativno mešanico naravnega in etilen-propilenskega kavčuka, s ciljem približati lastnosti zmesem iz nasičenih polimernih verig. Razvoj zmesi je obsegal dva glavna koraka, razvoj grunda kot osnovne formulacije in razvoj vulkanizacijskega sistema za doseganje ustreznega zamreženja. V prvem delu smo definirali etilen-propilenski kavčuk, njegov delež in za ojačitev potrebno stopnjo polnitve. Ugotovili smo velik vpliv viskoznosti zmesi na disperzijo komponent in izboljšanje procesa vulkanizacije. Določili smo minimalno vsebnost etilen-propilenskega kavčuka za zagotavljanje ozonske odpornosti in ustreznih mehanskih lastnosti. Hkrati smo prepoznali velik vpliv relativnega deleža etilen-propilenskega kavčuka na poslabšanje vrednosti trajne tlačne deformacije. Za rešitev tega problema smo na tem mestu optimizirali tip in razmerje polnitve, povečali velikost vnesenih delcev in tako ohranili ojačitvene lastnosti ter vrednosti relativnega deleža. Na podlagi reoloških meritev smo v drugem koraku razvoja zmesi pospešili in izboljšali proces vulkanizacije ter tako uspešno razvili zmes, ki v veliki meri ustreza začetnim predpostavkam. Zaradi nižje cene končne zmesi imamo dobre temelje za morebitno implementacijo v prihodnjih projektih in potencialen dvig konkurenčnosti podjetja. Dosegli smo tudi ustrezno sposobnost izdelave, z delno podaljšanim ciklom vulkanizacije. Z veliko gotovostjo lahko trdimo, da bo podaljšanje cikla v prihodnje upravičeno, predvsem zaradi odstranitve voskov, ki predstavljajo težave pri vgradnji in delovanju komponent, ter eliminacije zdravju in okolju nevarnih antioksidantov.

### **Ključne besede:**

Naravni kavčuk, etilen-propilenski kavčuk, polimerne zmesi, puše stabilizatorske letve, vremenska obstojnost.

## **SUMMARY**

### **Development of weather resistant NR/EPDM compound for automotive suspension applications**

Continuous increases in material requirements and the general consumerism influence the constant development of new concepts of suspension technologies, which must also be constantly accompanied by ongoing material development. The latter is based primarily on an innovative approach with mixtures, meeting several requirements at the same time. Due to their good mechanical and dynamical properties, the current mixtures are mainly based on natural and butadiene rubber, where, due to the unsaturation of the main chains, faster oxidation or ozone cracking phenomena with the associated loss of mechanical properties are observed. In our research work, we have developed an innovative mixture of natural and ethylene propylene diene rubber, with the aim of bringing the properties closer to mixtures, consisting from saturated polymer chains. The development of the mixture entailed two main steps, the development of a rubber and filler system as the basic formulation and the development of a vulcanization system to achieve proper cross-linking. In the first part we defined the ethylene propylene diene rubber, its fraction and the filler concentration, required for the reinforcement effect. We found that the mixture viscosity greatly influences the dispersion of the components and improves vulcanization process. We have determined the minimum fraction of ethylene propylene diene rubber to achieve ozone resistance and appropriate mechanical properties. Simoultaneously, we recognized that the relative fraction of ethylene propylene diene rubber significantly influences the increase in compression set values. To solve this problem, we optimized the type and filler ratio and increased the size of the filler particles, thus maintaining the reinforcement properties and relative fractions. In the second step of the mixture development, based on the rheological measurements, we accelerated and improved the vulcanization process. We have successfully developed a mixture that mostly meets the initial material requirements. Due to the lower price of the developed mixture, we have a good foundation for possible implementation in future projects as well as a potential increase in the company's competitiveness. We have also achieved adequate processability, with a partial increase in the vulcanization cycle. Nevertheless, we can say with great certainty that the increase in the vulcanization cycle will be justified in the future, mainly due to the removal of waxes, which pose problems in the installation and during the operation of components and due to the elimination of antioxidants, which are potentially hazardous to health and the environment.

#### **Keywords:**

Natural rubber, ethylene propylene diene rubber, polymer compounds, sway bar bushings, weather resistance.

**KAZALO VSEBINE**

|          |                                                            |           |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>UVOD</b>                                                | <b>1</b>  |
| 1.1      | Opis podjetja                                              | 1         |
| 1.2      | Namen, cilji in teze ter omejitve magistrskega dela        | 2         |
| 1.3      | Hipoteze                                                   | 2         |
| 1.4      | Metode                                                     | 2         |
| <b>2</b> | <b>TEORETIČNI DEL</b>                                      | <b>4</b>  |
| 2.1      | Uporaba stabilizacijskih puš v avtomobilskem vzmetenju     | 4         |
| 2.1.1    | Stabilizatorska letev                                      | 4         |
| 2.1.2    | Aktivno in pasivno delovanje                               | 6         |
| 2.1.3    | Zahteve OEM za materiale stabilizacijskih puš              | 7         |
| 2.2      | Elastomeri                                                 | 8         |
| 2.2.1    | Struktura elastomerov                                      | 9         |
| 2.2.2    | Naravni kavčuk (NR)                                        | 12        |
| 2.2.3    | Etilen-propilenski kavčuk (EPDM)                           | 13        |
| 2.3      | Polnila                                                    | 14        |
| 2.3.1    | Saje                                                       | 16        |
| 2.3.2    | Bela polnila                                               | 18        |
| 2.4      | Dodatki                                                    | 20        |
| 2.4.1    | Antioksidanti                                              | 20        |
| 2.4.2    | Voski                                                      | 22        |
| 2.4.3    | Vulkanizacijski sistemi                                    | 23        |
| 2.4.4    | Pospeševalci vulkanizacije                                 | 24        |
| 2.4.5    | Aktivatorji vulkanizacije                                  | 25        |
| 2.4.6    | Mehčala                                                    | 25        |
| 2.4.7    | Procesni dodatki                                           | 26        |
| 2.5      | Tehnologije predelave elastomerov                          | 27        |
| 2.6      | Proces mešanja                                             | 29        |
| 2.7      | Osnovne lastnosti elastomerov                              | 31        |
| 2.7.1    | Natezna in tlačna trdnost                                  | 32        |
| 2.7.2    | Trajna tlačna deformacija                                  | 33        |
| 2.7.3    | Trdota                                                     | 34        |
| 2.7.4    | Reološke lastnosti elastomerov                             | 34        |
| 2.7.5    | Temperaturno staranje in lastnosti pri nizkih temperaturah | 36        |
| 2.7.6    | Oksidativna in ozonska degradacija                         | 38        |
| 2.7.7    | Mullinsov pojav                                            | 39        |
| 2.7.8    | Paynov efekt                                               | 40        |
| <b>3</b> | <b>EKSPERIMENTALNI DEL</b>                                 | <b>41</b> |
| 3.1      | Analiza robnih pogojev in definiranje ključnih parametrov  | 41        |
| 3.2      | Matrični izbor različnih razmerij NR/EPDM z dodatki        | 41        |
| 3.3      | Priprava zmesi na laboratorijskem mešalniku                | 42        |

---

|          |                                                     |           |
|----------|-----------------------------------------------------|-----------|
| 3.4      | Priprava vzorcev za testiranja                      | 47        |
| 3.5      | Mehanska testiranja                                 | 48        |
| 3.5.1    | Trdota                                              | 48        |
| 3.5.2    | Natezna trdnost                                     | 48        |
| 3.5.3    | Odpornost na zatrgovanje                            | 50        |
| 3.5.4    | Trajna tlačna deformacija                           | 50        |
| 3.5.5    | Abrazija                                            | 51        |
| 3.5.6    | Odbojna elastičnost                                 | 52        |
| 3.6      | Klimatske izpostave in ozonsko staranje             | 53        |
| 3.6.1    | Temperaturno staranje                               | 53        |
| 3.6.2    | Ozonsko staranje                                    | 54        |
| 3.7      | Reološka testiranja                                 | 55        |
| 3.7.1    | Gostota                                             | 55        |
| 3.7.2    | Lastnosti zamreženja                                | 55        |
| 3.8      | Brizganje izdelka iz NR/EPDM zmesi                  | 56        |
| <b>4</b> | <b>REZULTATI IN DISKUSIJA</b>                       | <b>57</b> |
| 4.1      | Rezultati mehanskih in reoloških testiranj          | 57        |
| 4.2      | Izbor optimalne zmesi                               | 67        |
| 4.3      | Stroškovni vidik                                    | 70        |
| 4.4      | Sposobnost izdelave                                 | 71        |
| <b>5</b> | <b>SKLEP</b>                                        | <b>72</b> |
|          | SEZNAM LITERATURE IN VIROV                          | 74        |
|          | SEZNAM SLIK                                         | 78        |
|          | SEZNAM TABEL                                        | 80        |
|          | SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV                        | 81        |
|          | SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC                          | 83        |
|          | PRILOGE                                             | 85        |
|          | Priloga 1: TDS referenčnega NR materiala            | 85        |
|          | Priloga 2: Primer izpisa formulacije zmesi          | 86        |
|          | Priloga 3: Primer izpisa tehtalne karte             | 87        |
|          | Priloga 4: Primer izpisa laboratorijske naročilnice | 88        |
|          | Priloga 5: Primer izpisa mešalnih parametrov        | 89        |
|          | Priloga 6: Nastavna kartica stroja (LWB30)          | 90        |

## 1 UVOD

Razvoj elastomerov, predvsem za področje uporabe v avtomobilskem vzmetenju, je izjemno raznolike in kompleksne narave. Zahteve po nižjih toplogrednih emisijah se zaostrujejo. Manjši motorji z notranjim zgorevanjem povzročajo višje temperature v motornem predelu, posledično pa so zahteve po temperaturni obstojnosti materialov vse ostrejšje. Zaradi vse višjih materialnih zahtev in potrošniške naravnosti se nenehno vzporedno razvijajo novi koncepti tehnologij vzmetenja, ki jim mora slediti tudi razvoj materialov. Da lahko zadostimo kupčevim zahtevam, temelji razvoj materialov na inovativnem pristopu z mešanjem različnih materialov. Ta pristop omogoča optimalno izpolnjevanje vseh obratovalnih in funkcionalnih parametrov v vseh aplikacijah. Poleg vse večjih materialnih zahtev je po drugi strani še zmeraj prisoten stroškovni vidik in predvsem sposobnost izdelave izdelkov iz na novo razvitega materiala. Trenutno so materiali za blaženje v avtomobilskih vzmetenjih večinoma osnovani na naravnem kavčuku (NR) in njegovih mešanicah z butadienskim kavčukom (BR). Prednosti njunih mešanic so predvsem dobre mehanske in dinamične lastnosti. Žal pa so kavčuki z nenasičeno polimerno verigo (prisotnost dvojnih vezi) precej bolj izpostavljeni vremenskim vplivom. V takšnih polimernih mešanicah lažje in hitreje prihaja do oksidacije ali ozonskih cepitev, kar pa ima v obeh primerih negativen vpliv na same kemijske in mehanske lastnosti materialov. V primeru razvoja mešanice naravnega in etilen-propilenskega kavčuka (NR/EPDM) lahko vremensko obstojnost materialov oz. izdelkov dvignemo na višjo raven in jo približamo lastnostim kavčukov, sestavljenih iz nasičenih polimernih verig.

### 1.1 Opis podjetja

Podjetje Siliko d. o. o. je dolgoletno podjetje z močno tradicijo, aktivno predvsem na področju elastomerov, termoplastov in tekočega silikona. Zaradi širokega znanja, zmogljivosti orodjarne in izdelave lastnih orodij, avtomatizacije in strojnega parka ima podjetje tudi zmožnosti proizvodnje zahtevnejših večkomponentnih izdelkov. S štirimi lokacijami (dve v Sloveniji, ena v Srbiji in najnovejša v Nemčiji) pokriva podjetje največje proizvajalce različnih industrij po vsem svetu.

Siliko se je razvil v podjetje, kjer kupci prejmejo celovito storitev. Proces se začne z razvojem in konstrukcijo izdelkov, nadaljuje z izvedbo simulacij, razvojem zmesi in njihovo proizvodnjo na serijskih mešalnih linijah. Napredno laboratorijsko testiranje zmesi in funkcionalnih lastnosti izdelkov v nadaljevanju zagotavlja visoko kakovost izdelkov, ki je ključna za zagotavljanje zadovoljstva kupcev. Podjetje odlikujejo interna orodjarna, fleksibilna proizvodnja na več lokacijah, sodoben oddelek avtomatizacije ter visoka digitalizacija nabave, prodaje in proizvodnje, ki omogoča učinkovito in kakovostno delo v podjetju [1].

## 1.2 Namen, cilji in teze ter omejitve magistrskega dela

Glavni namen in cilj magistrskega dela je razvoj inovativne NR/EPDM zmesi, ki se najbolj približa kupčevim zahtevam glede materiala. Potencialno bi lahko razvita zmes nadomestila konvencionalne NR/BR zmesi, ki se trenutno uporabljajo na področju uporabe puš stabilizatorskih letev in gumenih podlog v avtomobilskem vzmetenju. Pri razvoju in raziskavah smo sledili naslednjim sprotnim ciljem:

- preučitev robnih pogojev različnih proizvajalcev in definiranje ključnih parametrov,
- matrična določitev različnih razmerij NR/EPDM zmesi v povezavi z različnimi stopnjami dodatkov in polnil,
- priprava različnih zmesi na laboratorijskem mešalniku,
- izvedba mehanskih in reoloških meritev na testnih vzorcih,
- analiza rezultatov in izbor najustrežnejšega materiala,
- izdelava končnega produkta in
- ocena sposobnosti izdelave ter stroškovnega vidika.

Raziskava in delo sta bila omejena z naslednjimi dejavniki:

- izbor kavčukov NR/EPDM in njihove lastnosti,
- laboratorijski mešalnik in njegovi parametri,
- tolerančne omejitve orodja za izdelavo končnega produkta zaradi prvotnega in alternativnega materiala in
- cenovni vidik projekta.

## 1.3 Hipoteze

Predpostavljamo, da bomo brez uporabe ohranjeval uspešno razvili NR/EPDM zmes z ustreznejšo vremensko obstojnostjo, ki bo do neke mere zadostila prvotnim zahtevam kupca.

Hipoteze magistrskega dela:

- višje razmerje EPDM bo pozitivno vplivalo na izboljšanje temperaturne in vremenske obstojnosti,
- stroškovno gledano bo izbrana NR/EPDM dražja od NR/BR zmesi in
- sposobnost izdelave produkta iz izbrane zmesi bo kljub spremembi formulacije ustrezala predvidenim procesnim okvirjem.

## 1.4 Metode

V magistrskem delu smo:

- pregledali obstoječo literaturo na temo zmesi, polnil in kompavndiranja,
- analizirali robne pogoje različnih proizvajalcev in definirali bistvene lastnosti, ki jih mora končni material izpolnjevati,

- na podlagi matrike določili in izdelali različne zmesi (različni EPDM tipi, razmerja NR/EPDM, polnitev),
- izvedli mehanske in reološke meritve ter na podlagi rezultatov izbrali najustreznejšo zmes,
- izdelali končni produkt iz najustreznejše zmesi in
- ocenili sposobnost izdelave v povezavi s stroškovnim vidikom.

Vse razvojne aktivnosti smo opravili v podjetju Siliko d. o. o.:

- zmesi smo pripravili v laboratorijskem mešalniku Werner & Pfleiderer GK5-E volumna 5 L,
- testne ploščice smo pripravili s pomočjo laboratorijske stiskalnice Gibitre instruments S.r.l. (zapiralna sila 25 ton),
- trdoto zmesi (ShA) smo izmerili z merilnikom trdote Gibitre instruments S.r.l. po standardu ISO 868,
- natezni test smo izvedli s pomočjo trgalnega stroja Gibitre instruments S.r.l. po standardu DIN 53504, S2 epruvete smo izrezali iz testne ploščice z uporabo namenskega sekalnika Gibitre,
- odpornost na zatrgovanje smo izmerili s pomočjo trgalnega stroja Gibitre instruments S.r.l., po standardu ISO 34, metoda 1 in vzorec A, hlačnice smo izrezali iz testne ploščice z uporabo namenskega sekalnika Gibitre,
- meritve tlačne deformacije smo opravili s pomočjo namenskega sekalnika Gibitre, stiskalnega orodja in temperirnih peči Binder, uporabili smo standardno metodo po ISO 815, metoda B in vzorec B,
- abrazivne lastnosti smo določili z uporabo brusilnega stroja TIRA po standardu ISO 4649, vzorce smo izrezali iz testne ploščice z uporabo vrtalnika Bosch PBD 40,
- odbojno elastičnost smo izmerili z merilnikom Gibitre instruments S.r.l., po standardu ISO 4662,
- temperaturna staranja smo izvedli v pečeh Binder po standardu ISO 188,
- ozonska staranja smo opravili v ozonski komori Gibitre instruments S.r.l., po standardu ISO 1431, vzorec 1 in metoda A,
- gostoto smo izmerili z merilno napravo Gibitre instruments S.r.l., uporabili smo potopno metodo A po standardu ISO 1183-1,
- lastnosti zamreženja smo izmerili s pomočjo oscilacijskega reometra Gibitre S.r.l., po standardu BS ISO 06502-2,
- za izdelavo končnega izdelka smo uporabili stroj za brizganje LWB30 (30 t) in
- vse rezultate smo ovrednotili s pomočjo programske opreme Excel.

## 2 TEORETIČNI DEL

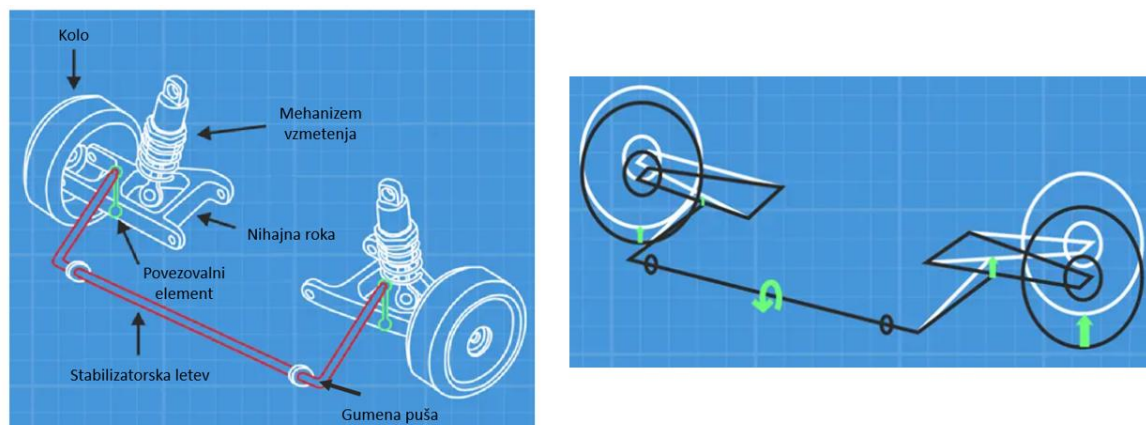
### 2.1 Uporaba stabilizacijskih puš v avtomobilskem vzmetenju

Za zmanjšanje čezmernega nagibanja avtomobilov med vožnjo so bile v avtomobilskih vzmetenjih razvite različne tehnologije stabilizatorskih letev in gumenih puš. Te so v mehanizmi vzmetenja primarno uporabljene pri preprečevanju aksialnega gibanja stabilizatorske letve, s čimer se ohranja končna stabilnost in vodljivost vozila [2].

#### 2.1.1 Stabilizatorska letev

Stabilizatorska letev je del avtomobilskega vzmetenja, ki deluje po principu torzijske vzmeti. Ob nenadnih zavojih se zaradi centrifugalnih sil teža vozila prenese v nasprotni smeri zavijanja, pri čemer se pojavi kompresija vzmetenja na obremenjeni in raztezanje na takrat razbremenjeni strani vozila. Stabilizatorska letev ima dve glavni vlogi, preprečevanje aksialnega gibanja in zmanjšanje torzijskih deformacij. Strukturno povezuje levo in desno nihajno roko koles, kjer je s sistemom gumenih puš pritrjena prek povezovalnih elementov na nihajno roko z vzmetnim mehanizmom [3].

Slika 1 prikazuje osnovni princip stabilizatorskega sistema, kjer se prek gumenih puš kompenzirajo vertikalni premiki nihajnih rok. S tem se torzijske napetosti in deformacije minimizirajo, poveča se stabilnost in z njo povezana vodljivost ter varnost vozila [2].



*Slika 1: Struktura stabilizatorske letve v avtomobilskem vzmetenju (levo) in kompenzacija torzijskih deformacij zaradi aksialnih premikov (desno) [3]*

Na stabilizatorsko letev se na vsaki strani pritrdijo gumene puše različnih vrst in oblik (različne konične in cilindrične puše, aplikacije s prirobnico ali vstavljeno kovino ipd.). Ne glede na vrsto uporabe je osnovna funkcija gumenih puš dušenje vibracij, omejevanje gibanja in blaženje [4].

Strukturno so gumene puše sestavljene iz votlega jedra za ločevanje kovinskih delov in gumene zunanosti, ki poskrbi za želene lastnosti dušenja zvoka in absorpcije

vibracij. Glede na zahteve končnih aplikacij (trdnost, geometrijska okolica in zahteve po togosti) se strukture gumenih puš ustrezno prilagajajo [4].

Odvisno od aplikacije in področja uporabe izdelkov uporabljamo pri gumenih pušah različne elastomerne materiale. Naravni kavčuk (NR) izkazuje slabo odpornost v agresivnih okoljih z visokimi temperaturami. Kljub dobri odpornosti na zatrgovanje in visoki natezni trdnosti se zaradi slabše temperaturne in vremenske odpornosti večinoma zamenjuje s sintetičnimi polimeri ali uporablja v mešanicah. Stiren butadienski kavčuk (SBR) se uporablja kot alternativa NR. Zaradi 10–35 % vsebnosti stirena ima dobre mehanske in elastične lastnosti, v primerjavi z NR je tudi nekoliko bolj temperaturno obstojen. Odlikujeta ga visoka natezna trdnost ter odpornost proti razpokanju (vključno z nadaljnjo rastjo) in abraziji. Zaradi višje trdote in manjše fleksibilnosti se velikokrat uporablja ravno v mešanicah z NR, ki izboljša prožnost. Kjer je poleg mehanske odpornosti in elastičnosti potrebna tudi kemijska odpornost na mineralna olja in masti, se uporablja tudi sintetični nitrilni kavčuk (NBR). Nitril vpliva na spremembo polaritete kavčuka in tako zagotavlja odpornost na nepolarne kemikalije, medtem ko butadien v NBR izboljšuje elastičnost kavčuka [4].

V primeru zahtev po visoki temperaturni, kemijski in ozonski obstojnosti, vključno z abrazijsko odpornostjo in električno izolativnostjo, se v industriji puš uporabljajo tudi silikonski kavčuki ( $R_2SiO$ ). Si-O vez z energijo 106 kcal/mol kavčuku daje dobro visokotemperaturno obstojnost, dva- do trikrat nižja točka steklastega prehoda pa pomaga pri ohranjanju elastičnosti v območjih nižjih obratovalnih temperatur. Odpornost na olja pri visokih temperaturah, nad 100 °C (NBR ustrežnejši pri obratovalnih pogojih pod 100 °C), in odpornost na polarna topila in šibke kisline ali baze uporabnost silikonskih kavčukov le še povečata [5].

V avtomobilski industriji se pogosto uporabljajo tudi etilen-propilenski kavčuki (EPDM), ki imajo zaradi svoje nasičenosti vezi na glavni verigi dobro temperaturno (predvsem v področju delovanja pogonskih sklopov avtomobilov), ozonsko in okoljsko odpornost (sonce, dež, UV svetloba ipd.). Zaradi odsotnosti polarnih funkcionalnih skupin so med EPDM strukturami prisotne zgolj šibkejše intermolekularne interakcije, kar olajša proces polnitve in posledično omogoča lažje prilagajanje končnih mehanskih lastnosti materialov. EPDM kavčuki so tudi relativno kemijsko odporni na razredčene kisline, baze in alkohole, s slabostjo občutnega nabrekanja v nepolarnih medijih, kot so različni alifatski in aromatski ogljikovodiki [6, 7].

Glede na različne tehnologije in oblike stabilizatorskih sistemov poznamo različne oblike oz. koncepte stabilizatorskih puš, z glavno lastnostjo zmanjšanja gibanja stabilizatorske letve znotraj votlega jedra gumene puše [2]:

- **konvencionalni sistem:** reža med steno votlega jedra in stabilizatorsko letvijo, prednost enostavnosti in lažjega servisiranja, izguba učinkovitosti zaradi premikanja stabilizatorske letve znotraj gumene puše;

- **sistem naležnih površin:** notranja površina gumene puše je ravne oblike in se ujema z ravno površino stabilizatorske letve, kar omejuje rotacijo, slabost je dodatna operacija obdelave površine stabilizatorske letve in povečanje koncentracij napetosti, kar vpliva na življenjsko dobo stabilizatorskega sistema;
- **sistem naležnih površin z omejevalnimi obročki:** omejitve zaradi geometrije in omejevalnega obroča, slabost so višji proizvodni stroški in koncentracije napetosti ob omejevalnem obroču in naležnih površinah, ki vplivajo na življenjsko dobo stabilizatorskih sistemov;
- **kemijska adhezija:** lepljenje gumene puše na stabilizatorsko letev, prednost omejevanja gibanja in rotacije, brez vnašanja dodatnih napetosti v sistem, slabosti stroškovnega vidika in popolna izguba funkcionalnosti v primeru popustitve lepila in
- **kompresijska adhezija:** prednost zmožnosti variabilnega uravnavanja kompresije, s čimer se lahko po želji spreminja togost stabilizatorskega sistema in posledično vozna izkušnja, slabost je potreba po dodatni opremi za vnašanje kompresije v sistem.

Tabela 1 prikazuje razlike med različnimi koncepti v vrednostih togosti, koncentracijah napetosti in stroškovnem vidiku. Jasno je viden trend, da se z dvigom vzvojnne togosti dvigujejo koncentracije napetosti in stroškovni vidik našega sistema [2].

*Tabela 1: Primerjava lastnosti stabilizatorskih sistemov [2]*

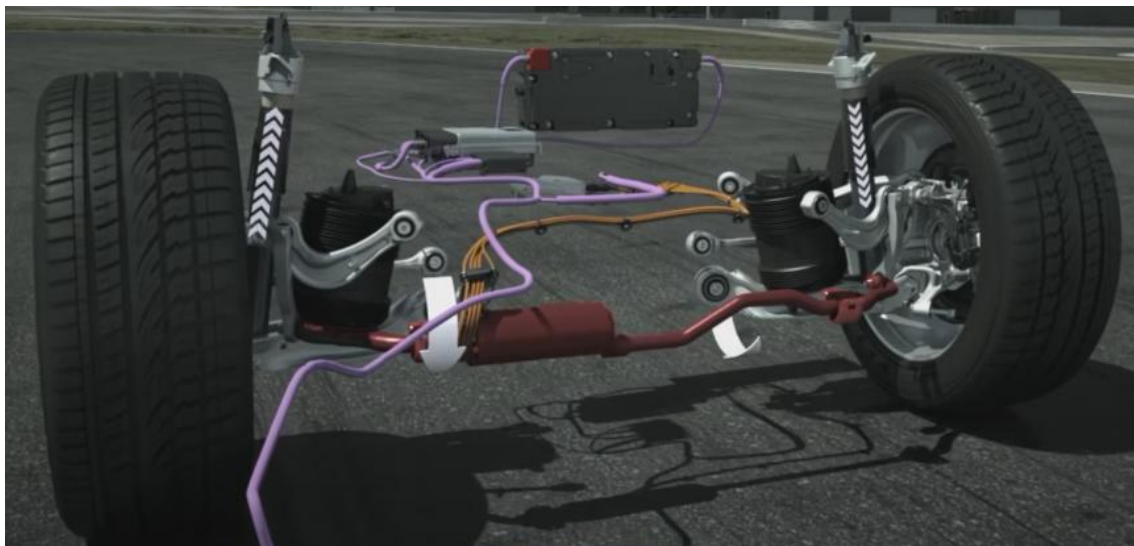
| Stabilizatorski sistem                         | Vzvojnna togost [N/mm] | Maksimalne napetosti [MPa] | Stroškovni vidik |
|------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------|
| Konvencionalni sistem                          | 17,7                   | 755                        | 1                |
| Sistem naležnih površin                        | 18                     | 898                        | 4                |
| Sistem naležnih površin z omejevalnimi obročki | 18                     | 755                        | 3                |
| Kemijska adhezija                              | 28,4                   | 792                        | 5                |
| Kompresijska adhezija                          | 29,9                   | 776                        | 2                |

### 2.1.2 Aktivno in pasivno delovanje

Poznamo dva osnovna principa delovanja stabilizatorskih letev. Pasivno delovanje se zanaša na čisto fiziko in za preprečevanje nagibanja karoserije vozila izkorišča le togost sistema z vsemi povezovalnimi elementi. Poznamo tudi aktivne stabilizatorske sisteme, ki s pomočjo elektronskih ali hidravličnih sistemov ob hitrem vstopanju v zavoje v sistem na ustreznih straneh stabilizatorske letve vnašajo obratno sorazmeren navor. S tem se kompenzirajo torzijske deformacije, zmanjša se nagibanje in izboljša vodljivost vozila. V primerjavi s pasivnimi sistemi se občutno izboljšajo vozna dinamika, udobje in občutek varnosti. Glede na potrošniško naravnost in zahteve se doda tudi faktor izbire načinov vožnje, kar je prav tako lahko ključnega pomena pri izbiri in nakupu vozila [8].

Na sliki 2 je prikazan princip delovanja aktivnega stabilizatorskega sistema vozila ob vstopu v ovinek. Na podlagi hitrosti vozila in premikov volana se v realnem času

preračuna obratno sorazmeren navor, ki je potreben za minimiziranje nagiba vozila v ovinku. Zaradi predvidene kompresije, raztezka in premikov nihajnih rok se ustrezno na vsaki strani vnese navor, ki deluje obratno sorazmerno torzijski deformaciji. Tekom ovinka se posledično lažje ohrani stabilnost in vodljivost vozila [9].



*Slika 2: Aktivni stabilizatorski sistem [9]*

Gumene puše stabilizatorskih letev so ključne pri nadzorovanem gibanju, povišanju stabilnosti, udobja in varnosti, zmanjšanju neželenih vibracij in dušenju zvoka stabilizatorskih sistemov. Zaradi konstantnega trenja in obremenitev, povišanih temperatur in pogojev okolice se gumene puše z uporabo ves čas obrabljajo. Slednje vodi do nastajanja neželenih zvokov, oslabiljenega nadzora nad vozilom, povečane obrabe pnevmatik in v najslabšem primeru, zaradi neposrednega prenosa torzijskih sil, tudi do odpovedi celotne stabilizatorske letve. Posledično je izbor ustreznega materiala gumenih puš ključni dejavnik koncipiranja in konstruiranja sistemov stabilizatorskih letev. Avtomobili postajajo vse težji (baterijske tehnologije) in hitrejši, kar vodi v večjo potrebo po stabiliziranju vozil v zavojih. Dodatno pa zahteve proizvajalcev po daljši življenjski dobi povečujejo kompleksnost izbora materialov in konstruiranja gumenih izdelkov.

### **2.1.3 Zahteve OEM za materiale stabilizacijskih puš**

Pri pregledu zahtev za materiale stabilizacijskih puš in za osnovo razvoja NR/EPDM zmesi smo si izbrali v Siliku razvito zmes na osnovi NR kavčuka, ki je izbrana in potrjena na podlagi kupčeve norme DBL 5558.45. Material ustreza zahtevam kupčeve aktualne platforme in ima osnovne lastnosti, ki so popisane v tabeli 2. Lastnosti so po predpisanih metodah testirane in sproščene interno v podjetju Siliko d. o. o. Tehnični list materiala je priložen k magistrskemu delu in je na voljo v prilogi 1.

Tabela 2: Lastnosti referenčnega NR materiala

| Lastnost                                      | Testna metoda                  | Enota             | Zahteva    | Izmerjena vrednost |
|-----------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------|--------------------|
| Trdota                                        | DIN EN ISO 868                 | ShA               | $60 \pm 3$ | 60,8               |
| Gostota                                       | DIN EN ISO 1183-1 A            | g/cm <sup>3</sup> | $\pm 0,02$ | 1,11               |
| Natezna trdnost                               | ISO 37, S2                     | MPa               | min. 16    | 18,11              |
| Raztezek pri pretrgu                          | ISO 37, S2                     | %                 | min. 400   | 453,94             |
| Modul 100 %                                   | ISO 37, S2                     | MPa               | -          | 2,57               |
| Odpornost na zatrgovanje                      | DIN ISO 34-1; B/b              | [N/mm]            | min. 14    | 29,03              |
| Odpornost na zatrgovanje                      | DIN ISO 34-1; A                | [N/mm]            | min. 9     | 12,65              |
| Nizkotemperaturna odpornost (T <sub>g</sub> ) | DBL 5555                       | °C                | min. -40   | < -40              |
| Trajna tlačna deformacija (DVR/CS, 22h/70 °C) | DIN ISO 815 metoda B, vzorec B | %                 | max. 30    | 25                 |
| UV svetlobna odpornost                        | DBL 5555, 850h, S2             | /                 | 0          | 0                  |
| Ozonska odpornost                             | ISO 1431-1 A, DBL 5555         | /                 | 0          | 0                  |
| Temperaturno staranje [1008h/70 °C]           | ISO 188                        | -                 | -          | -                  |
| Sprememba trdote                              | DIN EN ISO 868                 | $\Delta$ ShA      | -2 / +14   | 7,5                |
| Natezna trdnost                               | ISO 37, S2                     | MPa               | min. 14    | 15,09              |
| Sprememba natezne trdnosti                    | ISO 37, S2                     | %                 | $\leq 30$  | -16,68             |
| Raztezek pri pretrgu                          | ISO 37, S2                     | %                 | min. 200   | 363,35             |
| Sprememba raztezka pri pretrgu                | ISO 37, S2                     | %                 | $\leq 50$  | -19,96             |

## 2.2 Elastomeri

Elastomeri so polimerni materiali s specifično lastnostjo elastičnosti in hitre relaksacije ter povrnitve v prvotno obliko po vnašanju sil v sistem, kjer opazujemo raztezke tudi do faktorjev 5–10-kratnikov začetnih vrednosti. Kemijsko so ogljikovodiki, z nizko molekularno kompleksnostjo, ki se za doseganje končnih lastnosti zamrežijo. Delimo jih na termosete in termoplastične elastomere. Termoseti temeljijo na kemijskem zamreženju z žveplnimi ali peroksidnimi vulkanizacijskimi sistemi, njihove glavne lastnosti pa določa končna stopnja zamreženosti. Termoplastični elastomeri temeljijo na fizičnem zamreženju molekul, ki so sestavljene iz trdnih in mehkih segmentov. Primer je stiren-butadien-stiren blok kopolimer, kjer polistiren prispeva termoplastične, polibutadien pa elastomerne lastnosti [10, 11].

Elastični odziv po definiciji sledi Hookovemu zakonu. Pojavi se na podlagi treh dejavnikov, in sicer raztezanja kemijskih vezi, deformacij kemijskih struktur (koti med vezmi) in deformacij kristalnih struktur. Hookov zakon zapišemo z enačbo 1 [12]:

$$F = k \cdot x \quad (1),$$

pri čemer je:

- $F$  - sila, ki jo vnesemo v sistem (N),
- $k$  - koeficient vzmeti oz. v našem primeru togost elastomerne verige (N/mm) in
- $x$  - raztezek vzmeti oz. v našem primeru polimerne verige (mm).

Konvencionalni materiali (npr. polipropilen) se v primerjavi z elastomernimi materiali (npr. NR) v povezavi s Hookovim zakonom razlikujejo v področju elastičnih deformacij. Za enake raztezke potrebujejo elastomeri bistveno manjše sile [10].

### 2.2.1 Struktura elastomerov

Elastomeri so amorfni materiali v obliki naključnih klopčičev. Za doseganje elastičnih lastnosti morajo biti izpolnjene naslednje osnovne predpostavke [10]:

- prisotnost amorfne oz. neurejene strukture,
- minimalna vzpostavitev intramolekularnih interakcij (vodikove vezi in Van der Waalove interakcije),
- minimalna sterična kompleksnost in omejevanje uporabe rigidnih molekulskih skupin in
- kemijsko zamreženje monomernih enot.

Potrebna stopnja neurejenosti se doseže z uporabo cis/trans geometrijskih izomerov. Cis izomeri imajo boljše elastomerne lastnosti v primerjavi s trans izomeri, ki so zaradi svoje strukture nagnjeni k »zig-zag« planarnim konformacijam in posledično lažji kristalizaciji v urejene strukture [10].

Pri taktičnosti oz. kiralnosti poznamo 3 različne strukture:

- izotaktični polimeri s funkcionalnimi skupinami na isti strani polimerne verige,
- sindiotaktični polimeri z izmenično razporejenimi funkcionalnimi skupinami na polimerni verigi in
- ataktični polimeri z naključno razporeditvijo funkcionalnih skupin na polimerni verigi.

Za doseganje elastomernih lastnosti se v izogib kristalizaciji daje prednost ataktični strukturi substituentov na verigi ogljikovodikov. Termodinamsko ugodnejša oblika naključnega klopčiča z neskončno možnostmi, v primerjavi z raztegnjenimi verigami, omogoča spontano elastično relaksacijo sistema v prvotno stanje [10].

Zamreženje ali vulkanizacija je reakcija tvorbe trodimenzionalne kemijske strukture, ki vpliva na lastnosti reverzibilne elastične deformacije in prožnosti elastomernih verig ter preprečuje ireverzibilna translacijska gibanja molekul. Kompleksnost vulkanizacijskega procesa je vodila v razvoj različnih postopkov dodajanja in vrst vulkanizacijskih sistemov za doseganje ustrezne procesabilnosti in lastnosti. V avtomobilski industriji trenutno prevladujeta žveplena in peroksidna vulkanizacija [10].

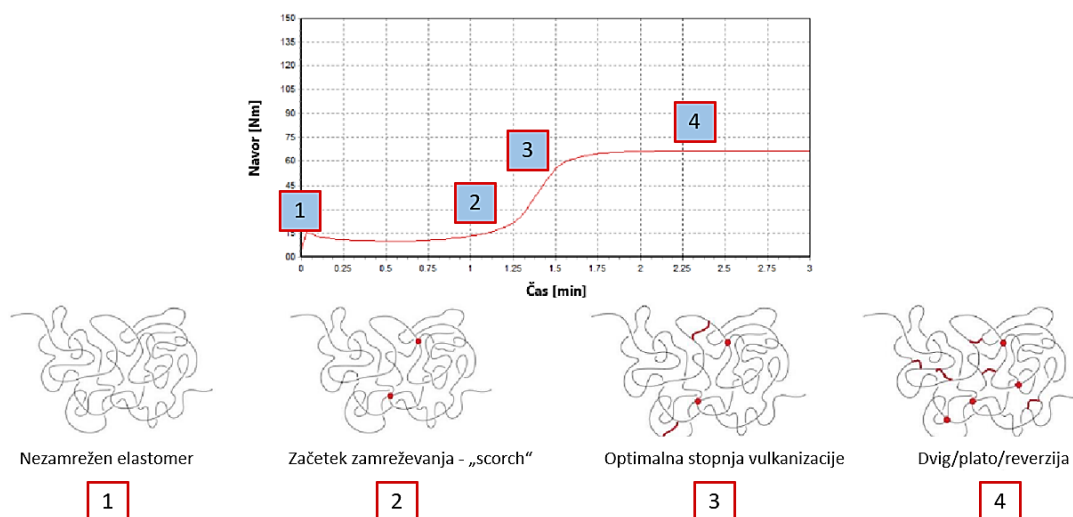
Vulkanizacija zahteva različne aktivatorje za iniciacijo in nastanek prostih radikalov. Pospeševalna sredstva znižujejo temperaturo procesa ter zmanjšujejo potrebno količino zamreževalnega sredstva. Pri žvepleni vulkanizaciji strukturno nastajajo krajši ali daljši žvepleni mostički, pri peroksidni vulkanizaciji pa direktne povezave med polimernimi verigami. Proces zamreževanja zahteva natančen nadzor, saj so lastnosti močno odvisne od stopnje zamreženja. Krajše verige (mono in disulfidni žvepleni mostički) imajo v primerjavi z daljšimi in kompleksnejšimi verigami slabše elastične lastnosti, zaradi česar so materiali, zamreženi predvsem s krajšimi verigami, tudi bolj togi. Po drugi strani izkazujejo bolj togi materiali boljše lastnosti trajne tlačne deformacije in odpornosti na temperaturno staranje, saj je za cepitev krajših vezi potrebna večja energija [13, 14].

V prvem koraku mešanja zmesi je ključnega pomena dodajanje polnil in aditivov v pravilnem zaporedju. Tako se uspešno izognemo prezgodnji vulkanizaciji, procesnim problemom ali poslabšanju materialnih lastnosti. Dodajanje polnil in dodatkov običajno poteka po naslednjem vrstnem redu [14]:

- polnila (inertna in ojačevalna),
- plastifikatorji,
- ohranjevala in
- vulkanizacijski sistemi.

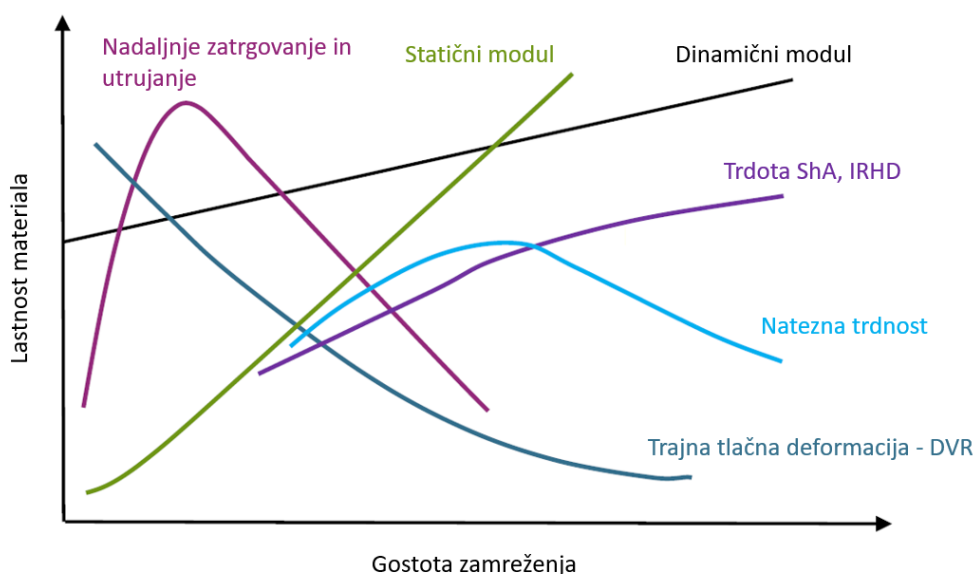
Za učinkovito spremljanje postopka vulkanizacije je bilo razvitih več različnih metod. Najpogosteje uporabljene metode so reološke meritve sprememb navora s časom (ODR, oscilacijski reometri), meritve Mooneyjeve viskoznosti zmesi na rotacijskih reometrih in merjenje termičnih lastnosti s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC). V praksi največkrat opazujemo spreminjanje navora s časom ob poteku vulkanizacije, kjer nam graf prikazuje območje predvulkanizacije in raztezanja kemijskih verig zaradi vnosa temperature v sistem, območje vulkanizacije (področje optimalne vulkanizacije in podvulkanizacije) ter območje prevulkanizacije [14].

Struktura elastomerov se s časom vulkanizacije spreminja. Na začetku so prisotne nezamrežene molekule elastomera. Po t. i. točki »scorcha« oz. začetku mreženja zmesi (dvig viskoznosti) začnejo v prvem koraku nastajati polisulfidne in kasneje mono/disulfidne žveplene vezi. Po dosegu optimalne vulkanizacije so možni trije izidi. Pri prvem se lastnosti vulkanizata ne spreminjajo več (plato), kar pomeni nepotrebno porabo energije in višje stroške. Pri drugem se stopnja zamreženja povečuje, kar negativno vpliva na material zaradi višanja togosti in trdote ter nižanja raztezka. Tretji, najslabši izid je pojav reverzije in cepitve nastalih povezav med polimernimi verigami. Osnovna shema poteka vulkanizacije je prikazana na sliki 3. Območje 1 poimenujemo kot območje predvulkanizacije, območje med točkama 2 in 3 kot območje vulkanizacije in območje okrog točke 4 kot področje prevulkanizacije [15, 16].



Slika 3: Potek zamreženja elastomerov s potekom vulkanizacije [15]

Stopnja zamreženosti primarno določa končne lastnosti elastomernega materiala, kjer pa je potrebno razumevanje, da naraščanje stopnje zamreženosti ne izboljšuje vseh lastnosti hkrati. Zato je, glede na končne zahteve lastnosti materialov, potrebno nenehno iskanje kompromisov. Slika 4 prikazuje vpliv stopnje zamreženosti na mehanske lastnosti elastomerov in njihovo, v veliko primerih, nasprotno povezanost. Pri trdoti, ki je ključna lastnost elastomerov, opazimo, da jo lahko skupaj z natezno trdnostjo povečujemo le do določene stopnje zamreženja. Po določeni točki narašča samo trdota, natezna trdnost pa začne padati. Obratno sorazmerne so tudi vrednosti modula, odpornosti na zatrgovanje in trajne tlačne deformacije, ki je eden izmed ključnih parametrov elastomernih materialov za zagotavljanje ustrezne prožnosti in tesnjenja [11, 15].

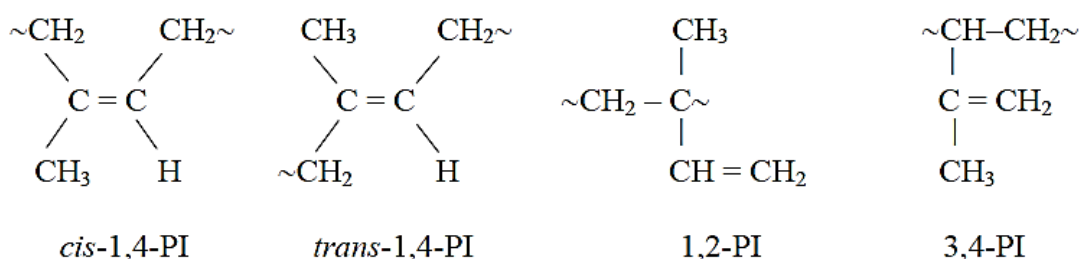


Slika 4: Vpliv stopnje zamreženosti elastomera na mehanske lastnosti [11]

## 2.2.2 Naravni kavčuk (NR)

Naravni kavčuk (NR) se pridobiva iz dreves kavčukovcev (*Hevea brasiliensis*), ki izločajo belo koloidno raztopino naravnega lateksa s 30 do 40 % suhe snovi. Približno 95 % od tega je naravni kavčuk z osnovnim gradnikom *cis*-1,4-poliizoprenom (PI), ostalo predstavljajo primesi proteinov, fosfolipidov, karotenoidov, ogljikovih hidratov in anorganskih mineralov. Zaradi hitrejšje kristalizacije imajo naravni kavčuki višje lastnosti nateznih trdnosti (kristalizacija NR po 6 h pri  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  v primerjavi s sintetičnimi kavčuki, ki kristalizirajo pri takih temperaturah šele po približno 50 h) [14, 17].

NR so prisotni v več različnih konformacijah, ki so prikazane na sliki 5. Najbolj zastopana je *cis*-1,4-PI, prisotne pa so tudi *trans*-1,4-PI, 1,2-PI in 3,4-PI geometrijske konformacije.

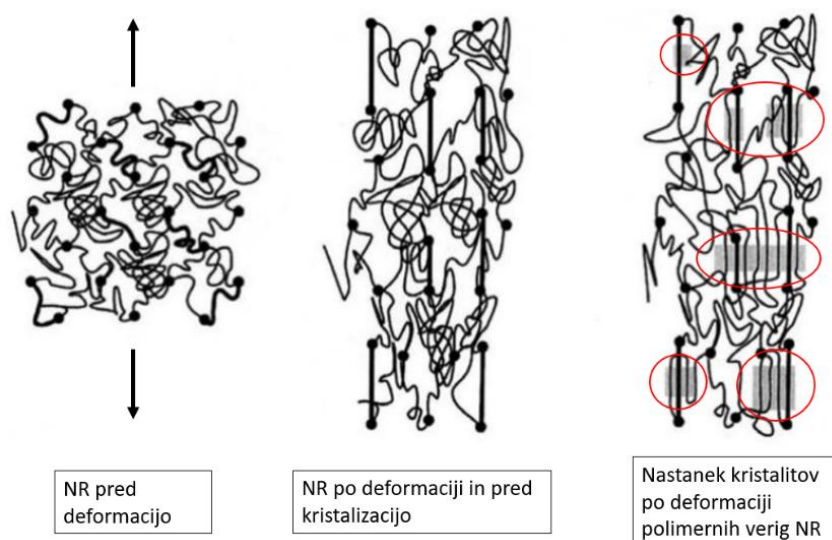


Slika 5: Osnovne kemijske strukture naravnega kavčuka [14]

Glavne lastnosti NR so [14]:

- $T_g = -90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- $T_{\text{kristal.}} < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- $\rho(f(T), 20\text{ }^{\circ}\text{C}) = 934\text{ kg/m}^3$ ,
- slaba topnost v topilih,
- visok indeks polidisperznosti in
- nagnjenost nevulkaniziranega kavčuka k oksidaciji zaradi nenasičenosti vezi (nujen postopek vulkanizacije in dodajanje ohranjeval).

NR ima tudi lastnosti kristalizacije in povečanja trdote ob raztezanju (*angl.* strain-induced crystallisation), ki je prikazana na sliki 6. Zaradi velike stereoregularnosti *cis*-1,4-PI se ob raztezanju verig te lažje uredijo in kristalizirajo. Nove kristalne strukture delujejo na končne lastnosti ojačevalno, saj se povečajo trdota, togost ter odpornost na nastanek razpok in utrujanje. Zaradi pojava kristalizacije, fluktuacij lastnosti NR materialov (odvisnost od naravnih procesov) in slabe oksidativne odpornosti se NR v večini primerov uporablja v mešanicah [18].



Slika 6: Kristalizacija naravnega kavčuka po vnosu nateznih sil [18]

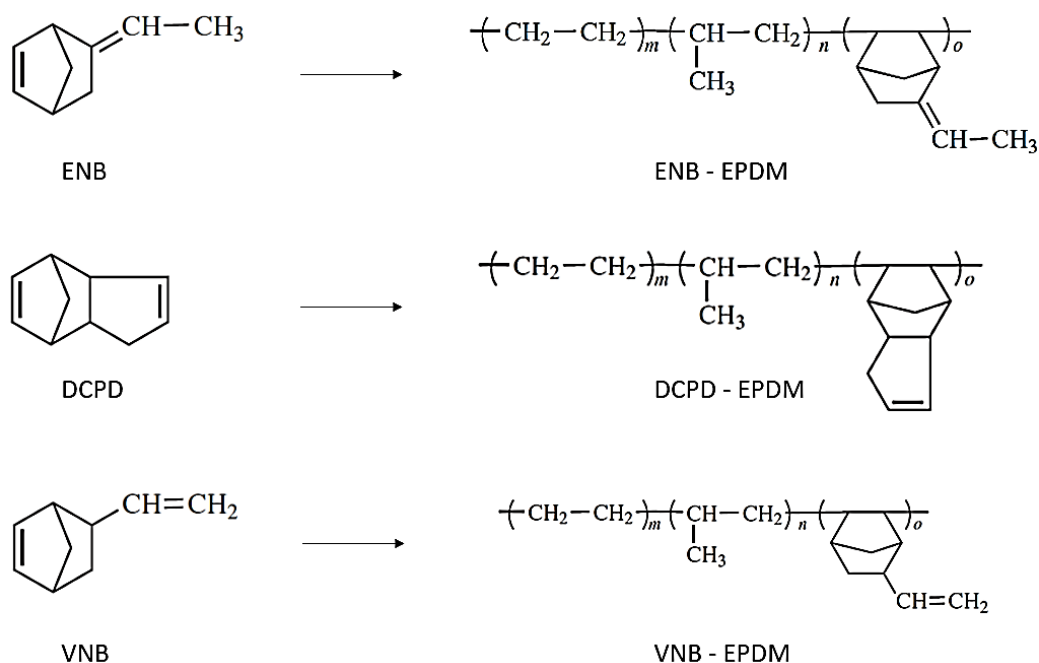
### 2.2.3 Etilen-propilenski kavčuk (EPDM)

Etilen-propilenski kavčuki so kopolimeri, sestavljeni iz etilena, propilena in diena, ki omogoča proces vulkanizacije. Razmerje vsebnosti etilena in propilena variira med 45–80 % etilena in 55–20 % propilena. Višja vsebnost propilena zmanjšuje ozonsko in termično stabilnost materiala, medtem ko višja vsebnost etilena povzroča nagnjenost h kristalizaciji. To sicer olajša skladiščenje in ravnanje z materialom v nevulkaniziranem stanju, vendar zmanjšuje končno elastičnost in prožnost materiala. EPDM kavčuki imajo v primerjavi z NR, SBR in BR odlične lastnosti termične, oksidativne in ozonske odpornosti. Njihova prednost je tudi visoka zmožnost polnitve in dodajanja plastifikatorjev za lažje tečenje materiala, ohranjanje procesabilnosti ter želenih mehanskih lastnosti. Posledično so zelo atraktivni v procesih optimiziranja cen s hkratnim ohranjanjem lastnosti in zahtev materialov [7].

Lastnosti EPDM kavčukov so odvisne od več dejavnikov [7]:

- vsebnosti in distribucije komonomerov,
- povprečne molekulske mase,
- polidisperznosti,
- vrste in količine nenasičenega diena in
- razvejanosti polimerne verige.

Kot tretji monomer EPDM materialov se večinoma uporabljajo značilni ciklični in diciklični dieni z neizmenljivimi dvojnimi vezmi (sposobnost konvencionalne vulkanizacije na dvojno vez). Najbolj znani in uporabljeni dieni so 5-etildien-2-norbornen (ENB), diciklopentadien (DCPD) in 5-vinil-2-norbornen (VNB). Slednji je trenutno izjemno aktualen, saj v kombinaciji s peroksidnimi zamreževalci rezultira v večjih izkoristkih v primerjavi s tradicionalnima ENB in DCPD dienoma. Slika 7 prikazuje najbolj zastopane monomere dienov in strukturo različnih vrst komercialno najbolj zastopanih EPDM materialov [7].



Slika 7: Različne vrste EPDM materialov [7]

Osnovne lastnosti EPDM materialov so [7]:

- dobra termična in ozonska odpornost (prisotnost dvojne vezi izven glavne polimerne verige),
- $T_g = -45$  do  $-60$  °C,
- $T_{\text{kristal.}} < -50$  °C (amorfen material) oz.  $T_{\text{kristal.}} < 30$  °C (kristaliničen material) in
- $\rho (f(T), 20$  °C) = 860–880 kg/m<sup>3</sup>,
- topnost v nepolarnih topilih in
- visoka sposobnost polnitve in dodajanja plastifikatorjev za doseganje ustrezne procesabilnosti (še posebej pri EPDM materialih z visoko Mooneyjevo viskoznostjo in deležem etilena).

## 2.3 Polnila

Prvoten razlog uporabe polnil je bilo znižanje cen končnih kompozitnih materialov in zvišanje profita. Razvoj materialov je napredoval do te mere, da se polnila večinoma dodajajo za izboljšanje predelovalnih, mehanskih in termičnih lastnosti, zmanjšanje obrabe, trenja, spreminjanje lastnosti gorljivosti in električne prevodnosti. Ločimo praškasta polnila z velikostmi delcev pod 100 µm in nanopolnila z dimenzijami med 1 in 100 nm. Nanopolnila so definirana z zgornjo velikostno mejo 100 nm, kar predstavlja četrtno valovne dolžine vidne svetlobe, zaradi česar nanopolnila ne interagirajo z vidno svetlobo [19].

Za opisovanje praškastih polnil pri razvoju kompozitnih materialov in kompavndiranju spremljamo naslednje lastnosti [19]:

- cena na volumen (visoke razlike med polnili, tudi za faktor 100x),

- kemijska sestava in kemija površine,
- gostota materiala,
- trdota,
- morfologija delcev (velikost in oblika),
- specifična toplota in
- električne ter optične lastnosti.

Kemijska sestava polnil ob predpostavkah inertnosti in termične stabilnosti nima velikega vpliva v kompavndiranem materialu. Nasprotno pa je kemija površine, zaradi inter- in intramolekularnih interakcij med delci in polimerno matrico, zelo pomembna. Za doseganje izboljšanih mehanskih lastnosti so zaželenne močne medmolekulske interakcije. Zaradi bistveno večje gostote polnil v primerjavi s polimerno matrico se z naraščanjem deleža polnil eksponentno povečuje gostota kompavndiranega materiala. Med najpomembnejšimi lastnostmi polnil sta njihova velikost in osnovna oblika delcev. Morfološko razlikujemo primarne delce (najmanjše enote, na primer koloidni delci saj), medsebojno močno povezane delce (agregate, kjer razbijanje delcev ni mogoče) in medsebojno šibko povezane delce (aglomerate, kjer je dispergiranje možno). Velikost polnil podajamo na dva načina, prek ekvivalentnega sferičnega premera (ESD) in deleža pod določeno D velikostno vrednostjo (D67 - 67 % delcev je pod določeno velikostjo). Velikost delcev je neposredno povezana s specifično površino delcev (SSA), ki pri običajnih polnilih znaša 1–200 m<sup>2</sup>/g in jo določamo prek ekvivalentnih sferičnih premerov ali eksperimentalno z adsorpcijskimi tehnikami (BET N<sub>2</sub>, barvila) [19].

Polnila so eden izmed glavnih dodatkov v recepturah elastomerov. Primarno jih delimo na inertna, ki se uporabljajo za zniževanje cene zmesi, in ojačevalna, ki s svojo vezavo izboljšajo končne mehanske lastnosti (dvig natezne trdnosti, modula, izboljšanje odpornosti na abrazijo, zvišanje trdote in izboljšanje odpornosti na zatrgovanje). Po obarvanosti jih klasificiramo na temna in svetla polnila, pri čemer so saje najpogostejše črno, silikatna polnila pa najpogostejše svetlo polnilo [20, 21].

Ojačevalni učinek pri elastomerih je odvisen od naslednjih parametrov [19]:

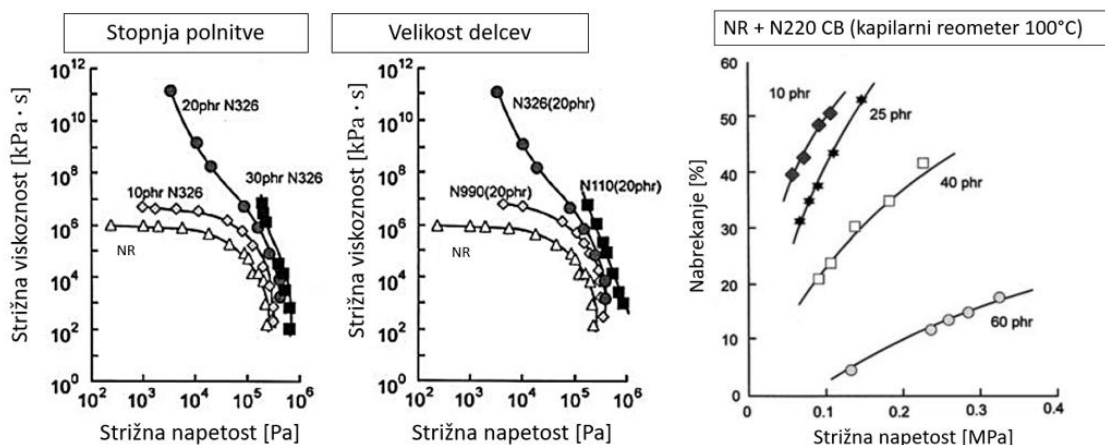
- velikost delcev polnila (manjša velikost - večji ojačevalni učinek, višji modul in trdnost ter manjša sposobnost deformacije),
- struktura polnila (aglomeracija manjših delcev negativno vpliva na ojačitvene lastnosti, preveliki delci imajo nižjo trdnost vezave, pomembna homogenost),
- koncentracija polnila (pomembnost optimalne količine polnila v zmesih),
- fizikalna in kemijska narava polnila (kemijske inter- in intramolekularne interakcije, morfologija površin, uporaba kompatibilizatorjev) in
- poroznost polnila.

Pri dodajanju polnil moramo poleg mehanskih lastnosti upoštevati tudi njihov vpliv na reološke lastnosti elastomerov, saj se te spreminjajo z naraščajočo koncentracijo polnil.

V osnovi se z višanjem vsebnosti polnil [20]:

- spreminja linearno viskoelastično obnašanje elastomerov,
- zmanjšuje nabrekanje,
- zmanjšuje verjetnost loma taline (višanje kritičnih strižnih napetosti) in
- poveča se možnost pojava anizotropije (usmerjanje delcev).

Na sliki 8 so prikazani vplivi polnil in njihovega deleža na reološke lastnosti elastomerov. Vidna je porušitev newtonskega linearnega platoja ob povišani stopnji polnitve, manjše nabrekanje polimerne matrice in prehod vse do pojava reološke perkolacije zaradi notranjega aglomeriranja delcev. Zato je pri dodajanju polnil ključno upoštevanje dveh osnovnih pravil, doseganje zahtevanih mehanskih lastnosti in določitev optimalnega deleža polnil za doseganje ustrezne procesabilnosti ter cenovnega vidika [20, 21].

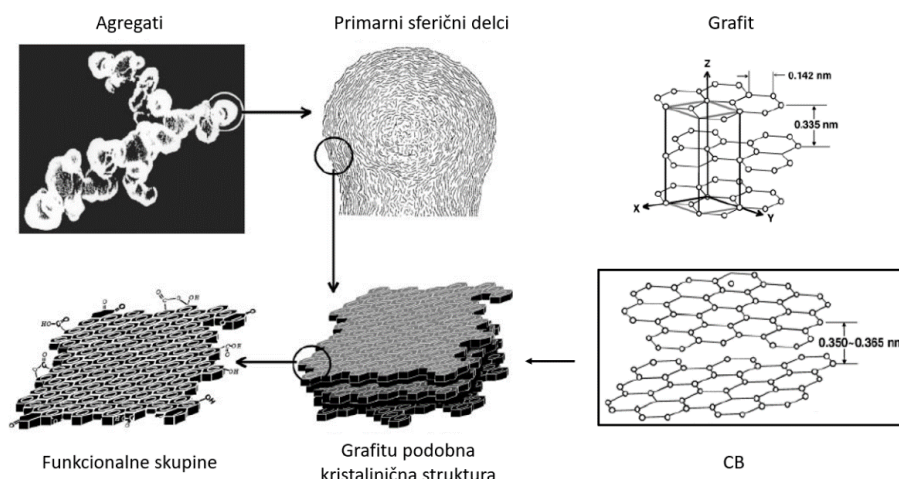


Slika 8: Vpliv polnil in njihovega deleža na reološko obnašanje [20]

### 2.3.1 Saje

Saje se v elastomere dodajajo kot polnilo za ojačitev, obarvanje in električno prevodnost končnih materialov. Posplošeno so saje elementarni ogljik v praškasti obliki, majhnih dimenzij (od 10 do nekaj 100 nm), z veliko specifično površino. Glavna razlika med sajami in diamantom, grafitom in koksom (različne oblike elementarnega ogljika) je kompleksno povezovanje delcev koloidnih dimenzij 1 nm - 1  $\mu$ m oz. agregatov ogljika v grafitu podobne strukture, kjer pri sajah zaradi neurejenosti med vertikalnimi plastmi (z) opazujemo le 2D urejenost strukture (x, y) [22].

Slika 9 prikazuje povezovanje osnovnih agregatov, ki so sestavljeni iz sferičnih primarnih delcev saj, v končne kristalinične strukture. Primarni delci saj so sestavljeni iz grafitu podobnih struktur, na katere so vezane še dodatne karboksilne, karbonilne, hidroksilne, eterske in anhidridne funkcionalne skupine, ki vplivajo na kemijske in fizikalne lastnosti saj [22].



Slika 9: Osnovna kristalinična struktura saj [22]

Kemijska sestava saj je odvisna od osnovnega proizvodnega postopka. S postopkom acetiliranja lahko dosežemo do 99-odstotno vsebnost ogljika, preostalo predstavljajo manjše primesi vodika, kisika, žvepla, dušika in sledovi kovinskih oksidov, soli ter absorbiranih ogljikovodikov. V notranjosti in predvsem na površini agregatov so prisotne spojine vodika, kisika in žvepla, pri čemer imajo kisikovi kompleksi ( $C_xO_y$ ) na površini ključno vlogo pri fizikalno-kemijskih lastnostih saj, kot so kemijska reaktivnost, lastnosti omakanja, katalitične lastnosti, adsorbtivnost in električna prevodnost [22].

Pri morfologiji saj so najpomembnejše lastnosti velikost primarnih delcev, njihova specifična površina delcev in karakteristike agregatov (velikost, specifična površina, oblika in razporeditev). Velikost delcev je ključni dejavnik zaradi neposredne povezave s specifično površino. Večji delci imajo manjšo, manjši delci pa večjo specifično površino. Večja specifična površina rezultira v večji medfazni površini, na kateri se lahko tvorijo različne kemijske in inter- ter intramolekularne vezi (Van der Waalsove sile, vodikove vezi), lažje in učinkoviteje poteka difuzija polimernih verig in ustvarja elektrostatski privlak. To se odraža v spremembah površinske energije, povečani adheziji molekul in izboljšanih ojačitvenih lastnostih. Morfologija oz. struktura agregatov hkrati pomembno vpliva na faktor pakiranja in stopnjo praznin v kristalinični strukturi, kar definira končne ojačitvene in reološke lastnosti [22].

Saje delimo glede na proizvodni postopek, uporabljene surovine (acetilirane saje), področje končne uporabe (industrija gume kot največji porabnik, druge industrije) in glede na lastnosti končnih produktov. Kot primer lahko navedemo postopek HAF (*angl.* high abrasion furnace), ki rezultira v sajah manjših velikosti, ki v končnem izdelku pozitivno vplivajo na odpornost na abrazijo, deformacije, povišajo togost in upogibno trdnost. In drugi primer: postopek FEF (*angl.* fast extrusion furnace) rezultira v srednje velikih sajah za hitrejšo predelavo elastomerov s povprečno abrazijsko odpornostjo. Standard ASTM 1765 uvaja sistematično klasifikacijo saj na podlagi velikosti primarnih delcev, strukture in hitrosti zamreževanja zaradi površinskih oksidantov. Sistem je v osnovi razdeljen na dva dela. Oznaka N opisuje normalno hitrost zamreževanja in oznaka S počasnejšo hitrost zamreževanja (posledica višje stopnje oksidiranih površin

in bolj kislega okolja). Prva številka klasifikacije je povezana z velikostjo delcev, ki je obratno sorazmerna specifični površini. Po standardu je velikostno področje delcev od 0 do 500 nm razdeljeno na 10 kategorij, ki pokrivajo specifične površine med 0 in 150 m<sup>2</sup>/g saj. Preostali dve številki klasifikacije se dodajata poljubno s strani proizvajalcev. Tabela 3 prikazuje nekaj primerov osnovnih tipov saj s pripadajočimi velikostmi primarnih delcev, specifičnimi površinami in velikostmi agregatov. Z naraščanjem prve številke klasifikacije narašča velikost primarnih delcev in se na drugi strani zmanjšuje specifična površina [22].

*Tabela 3: Prikaz osnovnih primerov klasifikacije saj po standardu ASTM 1765 [22]*

| Oznaka ASTM | Velikost delcev [nm] | Velikost agregatov [nm] | Specifična površina [m <sup>2</sup> /g] |
|-------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| N110        | 27                   | 93                      | 143                                     |
| N220        | 32                   | 103                     | 117                                     |
| N330        | 46                   | 146                     | 80                                      |
| N550        | 93                   | 240                     | 41                                      |
| N660        | 109                  | 252                     | 34                                      |
| N774        | 124                  | 265                     | 30                                      |
| N990        | 403                  | 593                     | 9                                       |

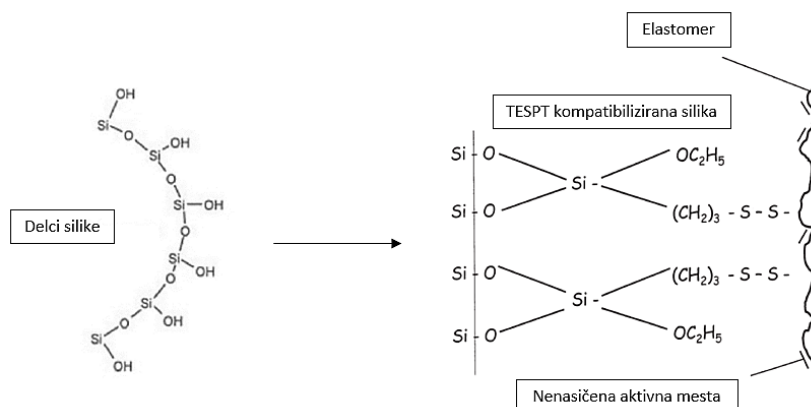
Poznamo več različnih tehnologij proizvodnje saj, sežig goriva (ogljikovodikov) v vroči atmosferi, termično razgradnjo zemeljskega plina v inertni atmosferi in acetiliranje v vroči atmosferi. Vsi proizvodni postopki temeljijo na podobnem principu, bodisi po postopku pirolize bodisi z uporabo nepopolnega sežiga ogljikovodikov kot osnovnega materiala [22].

### 2.3.2 Bela polnila

Za doseganje ojačitvenih lastnosti kot alternativo sajам (da se izognemo črnemu obarvanju) uporabljamo različna bela polnila. Osnovni primeri so oblike kalcijevega karbonata (kreda kot primer mletega kalcijevega karbonata), kaolin (primer filosilikatnega polnila) in silika z zelo majhnimi delci (10–30 nm), kar jo uvršča med odlična polnila v elastomerih [19].

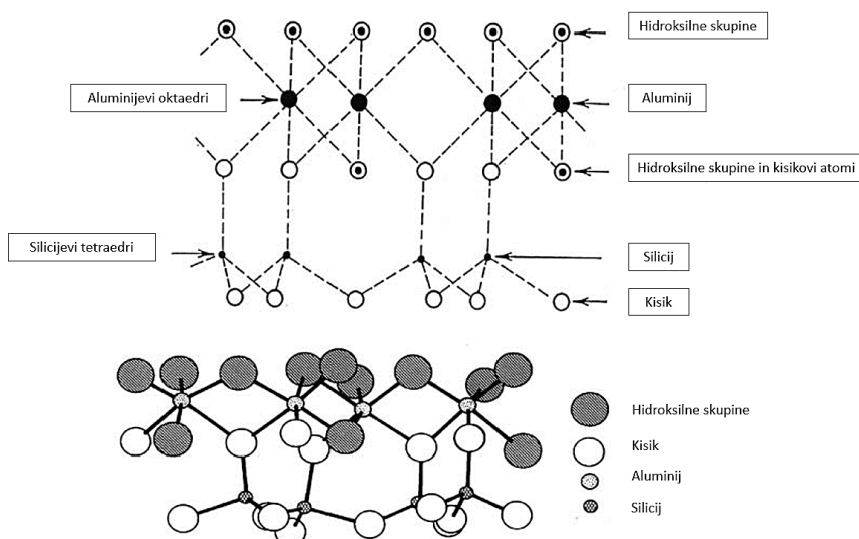
Silika (SiO<sub>2</sub>) ima v osnovi podobne ojačitvene lastnosti kot predhodno opisane saje. Hidrirana silika je po naravi zaradi polisiloksanske strukture in silanolnih skupin polarna in hidrofilna. Ravno siloksani reagirajo s pospeševalci v vulkanizacijskih sistemih, kar zmanjšuje hitrost in celokupno učinkovitost vulkanizacije. Dodatno je lahko prisoten vpliv interakcij med samimi delci polnila in posledica so slabše interakcije med polnilom in matrico elastomera, kar negativno vpliva na učinkovitost vulkanizacije. Za rešitev omenjenih vulkanizacijskih problemov se za izboljšanje površinskih lastnosti uporabljajo različni kompatibilizatorji. Pogosto se uporablja spojina TESPT, ki je prikazana na sliki 10. Ob prisotnosti pospeševalcev vulkanizacijskih sistemov pride do zamreženja med elastomerom in žveplom, prisotnim v TESPT, medtem ko etoksi

skupine reagirajo s silanolnimi skupinami na površini silike, kar ustvari stabilne povezave silanov in polnila [23].



Slika 10: Osnovna struktura silika delcev (levo) in s TESPT kompatibilizirane silike (desno) [23]

Glineni minerali oz. kaoliniti predstavljajo primer osnovnega filosilikatnega polnila z lastnostma ploščatosti delcev (visoko aspektno razmerje, v primerjavi s sferičnimi sajami in siliko z nizkim aspektnim razmerjem) in visokim deležem ujete vode med silikatnimi ploščami. Načeloma ploščata struktura silikatnih tetraedrov in visoko aspektno razmerje pozitivno vplivata na mehanske lastnosti, je pa zaradi šibkih medplastnih interakcij prisotna možnost razplastitve oz. procesa eksfoliacije in spremembe mehanskih lastnosti. Kaolin je mehak (2,5–3 Mohs), neabraziven material z nizko električno in toplotno prevodnostjo ter z osnovno kemijsko formulo  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Njegova povprečna mineralna sestava je 46 %  $\text{SiO}_2$ , 39,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 13,9 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Osnovna zgradba, prikazana na sliki 11, sestoji iz oktaedrov z vezanim aluminijem, ki so prek treh deljenih kisikovih atomov povezani s silikatnimi tetraedri v končno strukturo filosilikata kaolina [19, 23].



Slika 11: Osnovna struktura filosilikatnega minerala kaolina [23]

Kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) je pogosto uporabljena alternativa sajam in predstavlja eno najpogostejših polnil v polimerih, vključno z elastomeri. V osnovi je netoksičen, barvno konsistenten in mehak, zato se relativno enostavno melje. Pojavlja se v kristalnih (aragonit, kalcit) in amorfni oblikah. Glede na način proizvodnje delimo kalcijev karbonat na naravne (GCC oz. *angl.* ground calcium carbonate, mlete) in sintetične (PCC oz. *angl.* precipitated calcium carbonate, oborjene) materiale [24].

Osnovne lastnosti kalcijevega karbonata so [19]:

- $\rho = 2,7\text{--}2,9 \text{ g/cm}^3$  (kalcit ali aragonit),
- dvolomnost, ki povzroča belo pigmentacijo,
- trdota = 3–4 (Mohs) in
- prisotnost različnih oblik kristalov, kar vpliva na anizotropijo (kalcit prisoten v romboedrični, aragonit v igličasti obliki).

## 2.4 Dodatki

NR se zaradi svoje ozonske in temperaturne neobstoynosti, kristalizacije in povišanja togosti z vnosom nateznih sil v sistem velikokrat meša oz. kompavndira z ostalimi elastomeri. Ojačitvene lastnosti ali zniževanje cene dosegamo z dodajanjem večjih količin polnil. Na drugi strani se v manjših količinah dodaja dodatke, s čimer modificiramo specifične lastnosti, bodisi v procesu mešanja, predelave, ali direktno pri končnem materialu [19].

Dodatke klasificiramo glede na področje aplikacij, glede na njihovo kemijsko strukturo, molekulsko maso, reaktivnost (inertnost), učinkovitost in način delovanja v mešanicah. Dodatke pri razvoju elastomernih zmesi delimo na štiri glavne družine. Z mehčali izboljšamo tečenje polimernih zmesi. Dodatek vulkanizacijskih sredstev in aktivatorjev vulkanizacije vpliva na polimerno strukturo in v nadaljevanju na končne mehanske lastnosti materiala, medtem ko dodatek različnih vrst ohranjeval omogoča zaščito (temperaturna in ozonska staranja). Različni procesni dodatki (lubrikanti, peptizatorji in sredstva za izboljšanje disperzije) vplivajo na sposobnost izdelave (viskoznost, ustrezne reološke lastnosti) [15, 19].

### 2.4.1 Antioksidanti

Antioksidante v zmesi dodajamo za preprečevanje prehitrega temperaturnega staranja, ozonske in svetlobne (UV) degradacije, s čimer se podaljša življenjska doba končnih produktov. Po drugi strani je pri antioksidantih prisoten ogromen problem tvorjenja stranskih produktov zaradi postopnega migriranja antioksidantov iz končnih produktov in oksidativne degradacije ter negativnega vpliva na okolje in zdravje ljudi oz. živali. Posledično se aktivno raziskujejo in razvijajo alternative za doseganje mehanskih lastnosti in temperaturnih/ozonskih odpornosti materialov brez dodajanja potencialno nevarnih antioksidantov v zmesi [25].

Antioksidanti so kemijske spojine z možnostjo zaviranja oksidacije in temperaturne ter svetlobne degradacije elastomerov. Glede na različne kemijske in fizikalne lastnosti jih klasificiramo v več različnih skupin [25]:

- vpliv na proces preprečevanja staranja (preprečevanje oksidacije, radiacije, reagiranja z ozonom),
- vpliv na videz produkta (obarvanje, kontaminacija),
- vpliv na specifične lastnosti (temperaturna obstojnost, elastičnost, odpornost na zatrgovanje in nastanek razpok) in
- fizikalno-kemijske lastnosti (naravni antioksidanti pri NR, fizikalni in kemijski antioksidanti pri sintetičnih elastomerih).

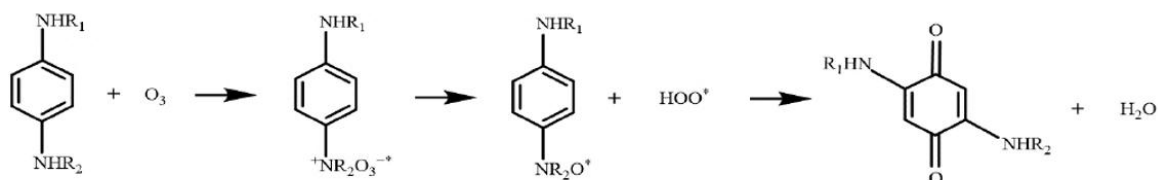
Proces staranja elastomerov poteka v treh fazah, iniciacija, reakcija staranja in terminacija. Fizikalni antioksidanti preprečujejo prvotni proces iniciacije prek nanosa filmske plasti in fizikalno zaščito pred kisikom ( $O_2$ ) in ozonom ( $O_3$ ). Kemijski antioksidanti zavirajo procese reakcije staranja na kemijski ravni [25].

Kemijske antioksidante dalje delimo na [25]:

- aminske antioksidante (77PD, PPDTZ, TMPPD, IPPD, TMQ),
- fenolne antioksidante (2246, BHT 264, SP),
- heterociklične antioksidante (MB, MMB, MBZ, MMBZ),
- fosfitne antioksidante (TNP, GW-540, Irgafos 168) in
- različne nikljeve soli.

Aminski antioksidanti so najpogostejše uporabljeni antioksidanti v industriji elastomerov. Delujejo prek reakcije prostih radikalov aaminskih antioksidantov z nastalimi aktivnimi centri na polimerni verigi, pri čemer tvorijo stabilne kemijske spojine. Njihova prednost je dobra zmožnost zaviranja procesa staranja, s slabostjo fotokromizma in obarvanja, zato so neprimerni za uporabo v belih elastomerih. Fenolni antioksidanti so zaradi prisotnosti vodika (mešanje s kisikom v zraku) v primerjavi z aaminskimi manj učinkoviti pri zaviranju staranja, vodijo pa do manj izrazitega obarvanja belih elastomerov, kjer so tudi najbolj zastopani. Heterociklični antioksidanti, ki pretežno preprečujejo termično in oksidativno degradacijo, se uporabljajo v svetlo obarvanih in celo transparentnih elastomernih izdelkih. Najpogostejše uporabljena antioksidanta sta MB in MBZ, vendar sta zaradi svoje grenkosti neprimerna za elastomerne izdelke, ki prihajajo v stik s hrano. Fosfitni antioksidanti znatno pripomorejo k termični obstojnosti brez vpliva na obarvanost končnih izdelkov [25].

Na sliki 12 je prikazan primer kemijske reakcije med antioksidantom (tip PPD) in ozonom. Najprej pride do reakcije med prostimi kationskimi radikali in aaminsko skupino PPD. Ob cepitvi ozona nastanejo kratkotrajni nestabilni anioni  $O_2^- \cdot$  (\* predstavlja radikalska mesta s prostimi elektroni), ki nadalje takoj reagirajo s preostalim PPD v raztopini. Kot končni produkt se tvorijo stabilni ketoni, ki pa so zdravju in okolju precej nevarni (PPD antioksidanti so ob stiku zelo dražljivi, povzročajo alergijske reakcije in so ob zaužitju lahko zelo nevarni, saj povzročajo nekrozo ledvic in poškodbe jeter) [25].



Slika 12: Potek radikalske reakcije splošnega aminskega antioksidanta ob prisotnosti ozona in nastanek stranskih produktov ketonov [25]

## 2.4.2 Voski

Voski se tako kot antioksidanti dodajajo v matrico elastomera že med procesom mešanja za zaščito pred staranjem in pokanjem materiala ob prisotnosti kisika, ozona in UV svetlobe. Voski zaščitijo površino elastomera z migracijo do površine, kjer se tvorijo tanki zaščitni filmi. Antioksidanti v nasprotju migrirajo do površine, kjer potem reagirajo s prisotnim kisikom in ozonom. Večinoma se uporabljajo voski v kombinaciji z antioksidanti, kjer se lahko z ustrezno izbiro formulacije v najboljši meri omeji staranje materialov [26].

Voske delimo v dve glavni skupini. Parafinski voski so sestavljeni iz linearnih verig ogljikov (komercialni iz verig dolžine med 22 in 38 atomov ogljikov), ki zaradi svoje urejene strukture zlahka kristalizirajo. Mikrokristalinični voski imajo daljše (45–55 ogljikovih atomov) in bolj razvejane verige, zato težje kristalizirajo in posledično težje migrirajo na površino [26].

Pri voskih veljajo naslednja osnovna pravila [26]:

- daljše verige ogljikovih atomov rezultirajo v večji povprečni molekularski masi in povzročijo težje migriranje na površino (potrebna je višja temperatura okolice za povečanje mobilnosti verig),
- višja razvejanost verig voskov vpliva na počasnejše migriranje,
- po točki nasičenosti polimera z voskom dodatne količine voska pozitivno vplivajo na hitrejše migriranje (višji koncentracijski gradient),
- temperatura okolice vpliva na topnost in migracijo voskov (ob dvigu temperature se poveča topnost nizkomolekularnih voskov, zato se ti s površine raztopijo nazaj v polimer, visokomolekularni voski v nasprotju pri povišani temperaturi pričnejo z migriranjem na površino) in
- formulacija ima pomemben vpliv na migracijo voskov (nepolarne aditivi povečajo topnost in zmanjšajo migracijo, višja stopnja zamreženja pospeši migracijo, višja stopnja polnjenja zmanjša migracijo).

Ozon napada površino elastomernih materialov v temperaturnem območju med  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $+54\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za ohranjanje površinskih lastnosti je potrebna stalna zaščita z voski. Ker imajo ti glede na temperaturo okolice in strukturno razvejanost različne lastnosti migriranja in raztapljanja, uporabljamo mešanice voskov z različnimi dolžinami verig in strukturne razvejanosti. Čisti parafinski voski na površini tvorijo tanke

visokokristalinične filme. Slabost teh je dopuščanje manjših razpok, ki omogočajo prehajanje zraka in ozona do spodnje površine, kar vodi v degradacijo materialov. S tem namenom v mešanice parafinskih voskov dodajamo približno 5 % mikrokristaliničnih voskov, kar rezultira v bolj fleksibilnih in za zrak ter ozon nepropustnih kristaliničnih filmih. Ti se lahko prilagajajo gibanju elastomernega izdelka, s čimer se podaljša življenjska doba filma in posledično elastomernega izdelka [26].

### 2.4.3 Vulkanizacijski sistemi

Vulkanizacijski sistem je sestavljen iz treh osnovnih gradnikov, vulkanizacijskega sredstva (žveplo ali organski peroksidi), pospeševalcev (zaviralcev) in aktivatorjev vulkanizacije. Vulkanizacijsko sredstvo je primarni člen, ki določa način zamreževanja elastomera. Pri žvepleni vulkanizaciji se tvorijo monosulfidni ali polisulfidni mostički, ob prisotnosti peroksidov se s pomočjo radikalske polimerizacije tvorijo direktne kovalentne vezi (ogljik - ogljik) med verigami elastomera. S pospeševalci nadziramo začetek, hitrost in stopnjo vulkanizacije, aktivatorji aktivirajo kemijske reakcije ter povečujejo delovanje in učinkovitost pospeševalcev [15].

Žveplena vulkanizacija je zaradi svoje cenovne učinkovitosti in enostavnega nadziranja stopnje zamreženosti (hitrosti kemijskih reakcij) najpogostejše uporabljena metoda kemijskega zamreževanja elastomerov. Razvili so se trije glavni koncepti žvepljenih vulkanizacijskih sistemov [23]:

- EV sistem (*angl.* efficient vulcanization system),
- SEV sistem (*angl.* semi-efficient vulcanization system) in
- CV sistem (*angl.* conventional vulcanization system).

EV sistemi tvorijo večinoma monosulfidne mostičke zaradi manjše vsebnosti žvepla in visoke vsebnosti pospeševalcev. SEV sistemi s srednjimi vrednostmi vsebnosti žvepla in pospeševalcev rezultirajo v mešanici monosulfidnih in polisulfidnih mostičkov v vulkanizatih. V CV sistemih z najvišjo vsebnostjo žvepla pa opazimo pretežno polisulfidne mostičke. Tabela 4 prikazuje primerjavo treh vulkanizacijskih sistemov glede na vsebnost komponent (v phr oz. *angl.* parts per hundred, kar predstavlja maso posameznih komponent v primerjavi na 100 enot osnovnega kavčuka) in njihov vpliv na lastnosti elastomerov [23].

Tabela 4: Različni tipi in lastnosti vulkanizacijskih sistemov [15]

| Vulkanizacijski sistem | Vsebnost žvepla [phr] | Vsebnost pospeševalca [phr] | Razmerje pospeševalec/žveplo | Vpliv vulkanizacijskega sistema                                              |
|------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| EV                     | 0,4–0,8               | 2,0–5,0                     | 2,5–12,0                     | Dobra odpornost na toplotno staranje in reverzijo                            |
| SEV                    | 1,0–1,7               | 1,2–2,4                     | 0,7–2,5                      | Optimalne mehanske in dinamične lastnosti ter odpornost na toplotno staranje |
| CV                     | 2,0–3,5               | 0,4–1,2                     | 0,1–0,6                      | Dobre dinamične lastnosti                                                    |

Pri peroksidni vulkanizaciji organski peroksidi delujejo kot vulkanizacijsko sredstvo; s tvorbo prostih radikalov napadajo polimerne verige in tvorijo direktne C-C kovalentne vezi. Peroksidna vulkanizacija ima v primerjavi z žvepleno tako prednosti kot določene slabosti. Prednosti vključujejo možnosti izvajanja procesov pri visokih temperaturah, kjer so posledično reakcije hitre in še vedno brez procesa reverzije, kar omogoča izdelavo visokotemperaturno in tlačno odpornih materialov. Slabosti peroksidnih vulkanizacij so višja cena zmesi, okvirno 15 % nižje natezne in zarezne trdnosti kot pri žvepleni vulkanizaciji ter daljši proizvodni cikli zaradi potrebe po dodatnem temperiranju kosov (pospešitev migracije in odstranitev peroksidov) [15].

#### 2.4.4 Pospeševalci vulkanizacije

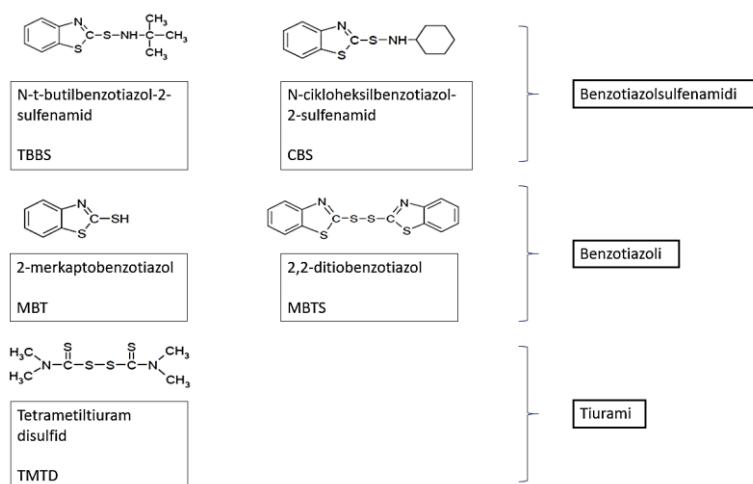
V vulkanizacijske sisteme dodajamo različne organske in anorganske pospeševalce za pospešitev vulkanizacije in lažje nadziranje stopnje zamreževanja ter končnih lastnosti. Ločimo primarne in sekundarne pospeševalce. Primarni pospeševalci se uporabljajo za pridobivanje širokega spektra vulkanizatov in srednje do hitro doseganje končnega zamreženja, medtem ko se sekundarni uporabljajo za doseganje hitrega zamreženja. Glede na kemijsko strukturo in hitrost delovanja v vulkanizacijskem sistemu se pospeševalci delijo v skupine, ki so prikazane v tabeli 5 [23].

Tabela 5: Razredi pospeševalcev glede na hitrost zamreževanja [23]

| Razred pospeševalcev | Hitrost zamreževanja |
|----------------------|----------------------|
| Ditiokarbamati       | Zelo hitro           |
| Tiurami              | Hitro                |
| Ditiofosfati         | Hitro                |
| Sulfenamidi          | Hitro z zamikom      |
| Tiazoli              | Dokaj hitro          |
| Gvanidini            | Srednje hitro        |
| Aldehid amini        | Počasno              |

V večini vulkanizacijskih sistemov se uporabljajo kombinacije pospeševalcev, s katerimi se, glede na molekulsko strukturo pospeševalcev in kompatibilnost z elastomerom, hitro doseže točka »scorcha«, začetek vulkanizacije in končne čase vulkanizacije. V praksi najpogosteje uporabljeni pospeševalci so prikazani na sliki 13.

TBBS in CBS sta dva izmed primarnih pospeševalcev, ki omogočata dobre togosti in vrednosti modulov elastomerov. Poleg tega prispevata k zamiku točke »scorcha«, kar omogoča boljši nadzor vulkanizacije. Sulfenamidni pospeševalci v primerjavi s tiazolnimi zagotavljajo doseganje višjih stopenj zamreženja, nižjih stopenj reverzije pri vulkanizaciji in povečanje togosti ter žilavosti materiala [23].



Slika 13: Najpogostejši pospeševalci pri žvepleni vulkanizaciji [23]

#### 2.4.5 Aktivatorji vulkanizacije

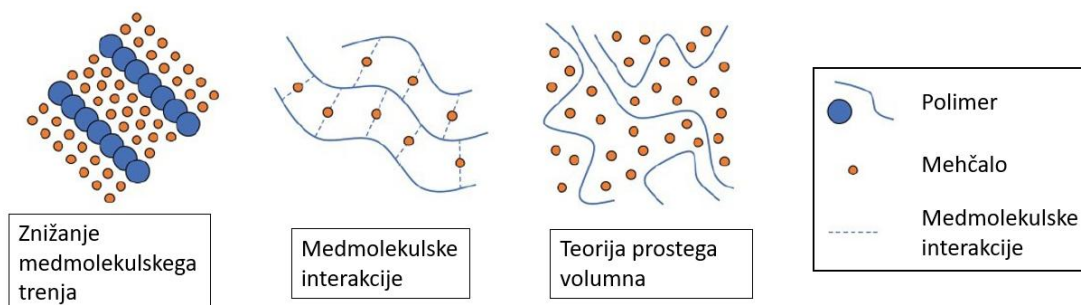
Glavna naloga aktivatorjev je izboljšanje funkcionalnosti pospeševalcev vulkanizacijskega sistema in začetek reakcij procesa vulkanizacije. V prvi fazi aktivatorji reagirajo z uporabljenim pospeševalcem. Nastali kompleksi (pomembnost topnosti v elastomeru) reagirajo oz. aktivirajo v vulkanizacijskem sistemu prisotno žveplo (vulkanizacijsko sredstvo), s čimer se začnejo tvoriti sulfidne povezave med verigami polimera. Najpogosteje uporabljeni aktivatorji v procesu žveplene vulkanizacije so cinkov ali magnezijev oksid (ZnO/MgO) in stearinska kislina (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), pri čemer stearinska kislina povečuje topnost cinkovega ali magnezijevega oksida v elastomerni matrici [23].

#### 2.4.6 Mehčala

Mehčala ali plastifikatorji so ključni dodatki za mehčanje polimernih zmesi in doseganje ustreznih reoloških lastnosti, bodisi v procesu same priprave zmesi bodisi pri tehnologijah predelav elastomerov. Mehansko gledano imajo primarno vlogo zvišanja fleksibilnosti in žilavosti materialov. Posledično nižajo togost, modul, natezno trdnost, trdoto, gostoto, viskoznost taline in temperaturo steklastega prehoda [19].

Plastifikatorji so kemijske spojine nizkih molekulskih mas (majhen vpliv na lastnosti končnega materiala), ki se dodajajo v polimerne zmesi za tvorjenje sekundarnih Van der Waalsovih in vodikovih vezi ter zvišanje medmolekulskih razdalj med polimernimi verigami. Njihova glavna funkcija je znižanje trenja med osnovnimi polimernimi

verigami, znižanje medmolekulskih sil in zvišanje prostega volumna med verigami. Mehčala delujejo le v amornem področju polimerov (elastomeri so amorfni polimeri v obliki naključnih klobčičev), z dodatno predpostavko dobre mešljivosti mehčala v matrici osnovnega materiala. Slika 14 prikazuje tri osnovne principe delovanja plastifikatorjev v polimerni matrici [19].



Slika 14: Principi delovanja plastifikatorjev v polimerni matrici [19]

Poznamo več vrst delitev mehčal [15, 21]:

- **mehčala (mineralna olja) na naftni osnovi:** aromatski, parafinski in naftenski plastifikatorji, ki se razlikujejo po VGC parametru (*angl.* viscosity gravity constant) in točki aniliranja (višja temperatura nakazuje manjšo prisotnost aromatskih molekul, kar je zaželeno pri kompavndiranju elastomerov, saj jih posledično aromatske spojine lahko raztapljajo),
- **sintetična olja:** esterska, eterska in olja iz kloriranih ogljikovodikov, glavna prednost je pozitiven vpliv na vulkanizacijske lastnosti, znižanje temperature steklastega prehoda (dibutil ftalat - DBP, dioktil ftalat - DOP in diizooktil ftalat - DIOP),
- **različne smole:** pozitiven vpliv na sposobnost izdelave, adhezijo ter mehanske lastnosti in
- **faktis:** nenasičena rastlinska ali živalska olja, premrežena z žveplom, s prednostjo lažjega vmešavanja polnil in visoke stabilnosti zmesi za lažje predelovanje zmesi.

#### 2.4.7 Procesni dodatki

Med procesne dodatke spadajo različni aditivi, ki olajšajo proces predelave elastomerov, s poudarkom na izboljšanju reoloških lastnosti in sposobnosti odstranjevanja izdelkov iz orodij. Primeri procesnih dodatkov so različni notranji in zunanji lubrikanti, sredstva za izboljšanje disperzije, krajšanje časa mešanja, znižanje potrebne energije za doseganje učinkovite disperzije in distribucije delcev ter sredstva za masticiranje oz. peptizatorji, ki znižujejo viskoznost s cepitvijo kemijskih vezi [15].

Lubrikanti omogočajo lažjo predelavo elastomerov, poleg tega pa prispevajo k ustrezni kakovosti površin končnih izdelkov. Notranji lubrikanti znižajo viskoznost polimera, v katerem morajo biti dobro topni. Zunanji lubrikanti morajo biti v polimeru slabo topni, da lahko ob migraciji na površini polimera poskrbijo za znižanje trenja med polimerom

in steno predelovalne opreme. Lubrikanti so pretežno voski in derivati maščob z glavno verigo ogljikov dolžine med 10 in 70 ogljikovih atomov, alkoholi, maščobne kisline, estri in amidi [19].

Sredstva za izboljšanje disperzije so ključna za ohranjanje homogenosti mešanice in preprečevanje aglomeriranja delcev, ki povzroča koncentriranje napetosti in posledično tvorbo šibkih točk na mestih aglomeracije. Kot dispergirna sredstva se uporabljajo različni organski surfaktanti in polimerna dispergirna sredstva na osnovi ogljikovodikov (princip polarne glave in nepolarnega repa) ter anorganski kovinski hidroksidi in njihove soli (npr. natrijev polifosfat). Z dispergirnimi sredstvi se zmanjša površinska napetost na medpovršinah (kapljevina-zrak ali trdni delci-kapljevina), tvorijo se micele za zniževanje kohezijskih sil in preprečevanje aglomeracije. Dispergirani delci se v raztopini oz. talini stabilizirajo, zaradi česar je mešanje celostno gledano učinkovitejše [27].

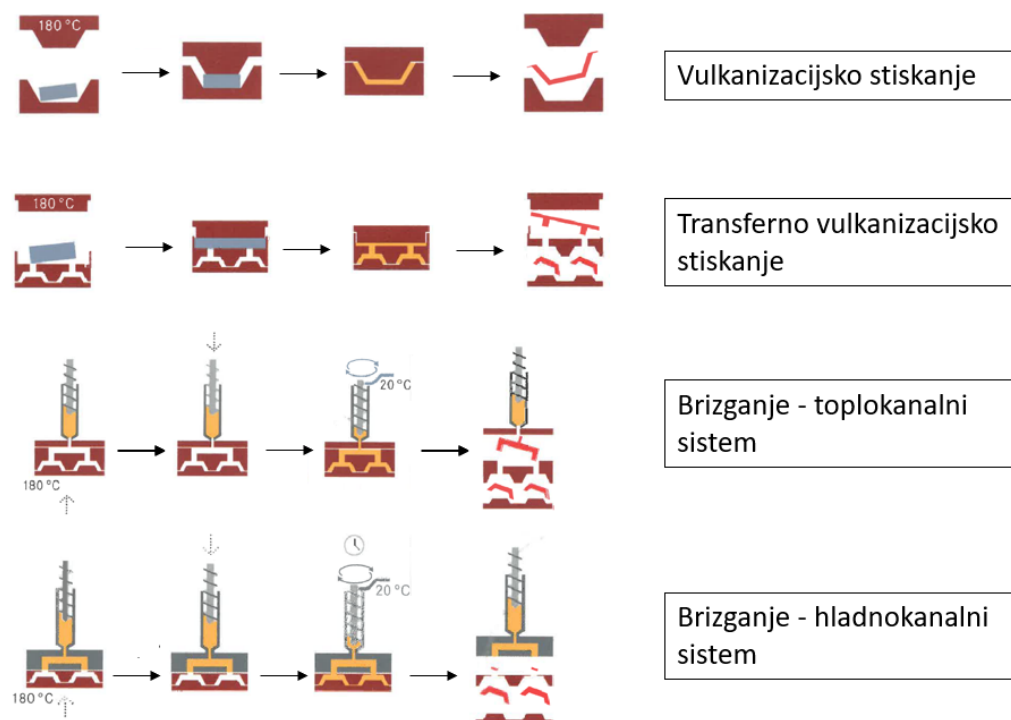
Peptizatorji delujejo kot oksidativni katalizatorji ali prejemniki radikalov, nastalih med pripravo elastomernih zmesi. S tem se prepreči rekombinacija polimernih verig, kar zniža povprečno molekulsko maso in viskoznost zmesi. Ločimo tehnične in netehnične tipe (*angl.* grades) kavčukov. Glavna razlika pri tehničnih kavčukih je bodisi predhodni postopek masticiranja oz. ustrezen nadzor sinteze, s čimer dobimo širši spekter povprečnih molekulskih mas in optimalnejše pogoje predelave zmesi. Peptizatorji so zato pomembni predvsem pri uporabi netehničnih tipov kavčukov. Med peptizatorje spadajo pentaklorotiofenol, fenilhidrazin, difenilsulfidi, vsak s svojimi specifičnimi optimalnimi lastnostmi polnjenja. Pri pentaklorotiofenolu je na primer vsebnost v formulaciji omejena do 0,25 phr, saj presežek zaradi dodatne katalize negativno vpliva na lastnosti končnega produkta [6, 28].

## 2.5 Tehnologije predelave elastomerov

Poznamo več različnih tehnologij predelave elastomerov. Najbolj razširjene so konvencionalne tehnologije vulkanizacijskega stiskanja, transfernega stiskanja, kot njegove nadgradnje in brizganja s toplimi ter hladnimi kanali [29].

Pri konvencionalnem vulkanizacijskem stiskanju se nevulkaniziran material položi v kalup in z določeno silo stisne. Znotraj orodne votline nato poteče proces vulkanizacije. V zadnjem koraku sledi še odstranjevanje prelivanja na delilnih ravninah. Transferno vulkanizacijsko stiskanje je nadgradnja prej opisanega kompresijskega stiskanja. Posebnost tehnologije je transferni del, kamor namesto neposredno v orodno votlino položimo kose nevulkanizirane gume. Po vnosu sile se material prek dolivnih kanalov prenese v orodno votlino, kjer izdelki dobijo svojo končno obliko. V zadnjem koraku je potrebno odstranjevanje, sicer manjših prelitij v primerjavi s konvencionalnim vulkanizacijskim stiskanjem. Slabost metode je dodaten izmet zaradi transfernega dolivnega dela orodja. Brizganje poteka po principu zaprtja orodne votline in vbrizgavanja zmesi v orodno votlino. Vulkanizacija poteka že med doziranjem v orodno votlino, zato je proces časovno zelo občutljiv. Poznamo toplokanalne razvodne

sisteme (več nastalega izmeta) in hladnokanalne sisteme z nič oziroma zelo malo izmeta. Slika 15 prikazuje različne tehnologije predelave elastomerov [29].



Slika 15: Konvencionalne tehnologije predelave elastomerov [29]

Vsaka od tehnologij ima svoje prednosti in slabosti, kar prikazuje tabela 6. Konvencionalno vulkanizacijsko stiskanje odlikuje enostavnost, slabost pa so dolgi cikel časi in odvečen odpad, ki ga ne moremo oz. ga zelo težko ponovno uporabimo. Transferno vulkanizacijsko stiskanje omogoča bolj nadzorovano vulkanizacijo z manj nastalega odpada na kosih (prelitja), a je kompleksnejše in dražje ter ustvarja odpad transferne plošče. Najkompleksnejša tehnologija brizganja ima ogromne prednosti avtomatizma in kratkih cikel časov. Na drugi strani so prisotne višje investicije orodij (toplokanalni oz. hladnokanalni sistemi) in brizgalnih strojev s plastificirnimi enotami [29].

Tabela 6: Prednosti in slabosti tehnologij predelave elastomerov [29]

| Tehnologija                                 | Prednosti                                                                                                    | Slabosti                                                                                               |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vulkanizacijsko stiskanje                   | Nizki stroški opreme, enostavna tehnologija, možnost večjega števila kavitet, manjši vnos strižnih napetosti | Dolgi cikel časi, naključna vulkanizacija, potrebna naknadna obdelava, visok delež odpada (prelitki)   |
| Transferno vulkanizacijsko stiskanje        | Kratki cikel časi, bolj nadzorovana vulkanizacija, večje število kavitet, manjša prelitja                    | Višja kompleksnost tehnologije, višji stroški investicij, odpad transferne plošče                      |
| Brizganje (toplo- in hladnokanalni sistemi) | kratki cikel časi, nadzorovana vulkanizacija, avtomatski režim delovanja, manjša prelitja                    | višji stroški investicij, manjše število kavitet, vpliv na odpad (toplokanalni – hladnokanalni sistem) |

## 2.6 Proces mešanja

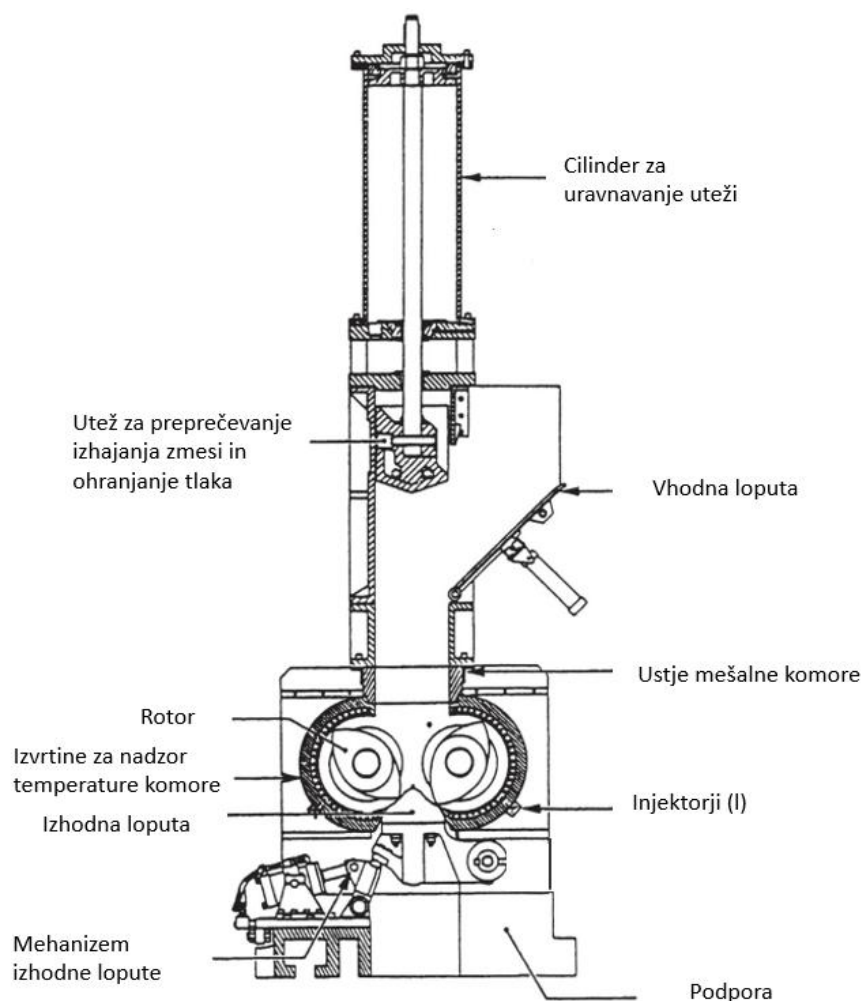
V postopkih mešanja združimo in homogeniziramo sestavine formulacij. Proces v večini primerov sledi osnovnim petim korakom. Prvi korak mešanja je omakanje komponent. Sledita distribucija in disperzija dodatkov in polnil ter znižanje viskoznosti zmesi zaradi vnosa strižnih sil in povišanja temperature. V zadnji fazi so prisotne še morebitne kemijske in intra- ali intermolekularne interakcije med polnili, dodatki in elastomerno matrico. Zaradi ekonomičnosti procesov stremimo k temu, da se mešanje opravi kar najhitreje in s čim manj vnesene energije [18, 30].

Elastomeri, polnila, dodatki in vulkanizacijska sredstva so lahko v več različnih oblikah. Prisotni so lahko v tekoči (voski), praškasti (antioksidanti), granulirani (»masterbatchi«) in balirani obliki (elastomere dobimo velikokrat v obliki večjih kosov ali bal). Pri mešanju je pomembnih več glavnih parametrov, najpomembnejši so čas mešanja, temperatura mešanja in navor mešala (vnesena energija). Glede na izbor sestavin, njihove osnovne kemijsko-fizikalne lastnosti in medsebojne interakcije je treba za ustrezen končni rezultat vsak mešalni postopek ustrezno prilagoditi [18, 30]:

- uvedba predmešanja elastomera za lažjo distribucijo dodatkov (masticiranje za zmanjšanje viskoznosti z znižanjem molekulske mase),
- postopno dodajanje dodatkov in polnil (doseganje dobre distribucije in disperzije) in
- prilagajanje hitrosti in temperature mešanja glede na lastnosti elastomera in izbrane dodatke (izogib prehitri vulkanizaciji v mešalniku, doseganje ustrezne viskoznosti).

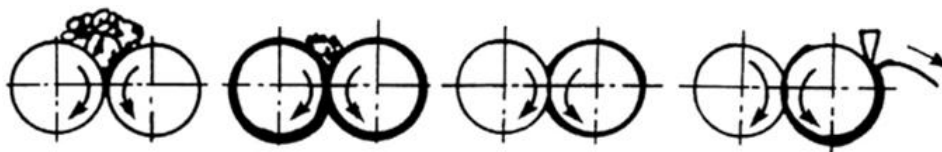
V proizvodnji elastomernih zmesi se je uveljavila uporaba kombinacije zaprtega mešalnika (tip Banbury) in odprtega dvovaljčnika. V zaprtem mešalniku se homogenizirajo osnovni elastomeri s polnili in dodatki. V naslednjem koraku se pripravljena zmes na dvovaljčniku ohladi (povečanje površine za lažji konvektivni prenos toplote), dokončno homogenizira in ustrezno preoblikuje za nadaljnjo uporabo [18, 30].

Glavni del mešalnika Banbury, ki je prikazan na sliki 16, predstavlja notranja komora z dvema mešalnima rotorjema. Slednja delujeta tangencialno (pot rotorjev se ne prepleta, možnost različnih hitrosti) ali po *angl.* »intermeshing« principu (pot rotorjev se prepleta, potrebna je njihova konstantna in enaka hitrost). Prisotni sta dve loputi, zgoraj za dodajanje surovin in spodaj za odzemanje pripravljene zmesi. Z namenom ohranjanja tlaka in zmesi v mešalni komori uporabljamo posebne uteži. Naprednejše mešalne komore so lahko opremljene tudi s posebnimi injektorji (glede na agregatno stanje snovi), ki lahko posamezne dodatke in polnila avtomatsko dozirajo v predpisani fazi procesa mešanja [18, 30].



Slika 16: Mešalnik Banbury [30]

Dvovaljčnik, ki je prikazan na sliki 17, je strukturno gledano izjemno enostavna naprava. Dva nasproti rotirajoča si valja ustvarjata silo trenja, kjer se zaradi striga in medsebojne razdalje valjev povečuje površina materiala (ohlajanje) in stopnja homogenizacije končne zmesi. Valja temperaturno nadziramo (hladimo ali grejemo), spreminjamo njuno hitrost oz. razmerje hitrosti in nastavljamo njuno medsebojno razdaljo, ki je ključna za nemoten potek mešanja (minimalen presežek materiala na vrhu dvovaljčnika). Proces običajno poteka v ročnem režimu, pri čemer delavec kontinuirano reže material po prehodu skozi dvovaljčnik in ga vrača na vstopni del, kjer se celoten proces ponavlja do predpisane kakovosti materiala. Posledično je postopek izjemno dolgotrajen, odvisen od izkušenosti delavca in težko nadzorljiv (vprašljive medsebojne lastnosti šarž in možnost kontaminacije) [18, 30].



Slika 17: Ročni režim homogenizacije na dvovaljčniku [31]

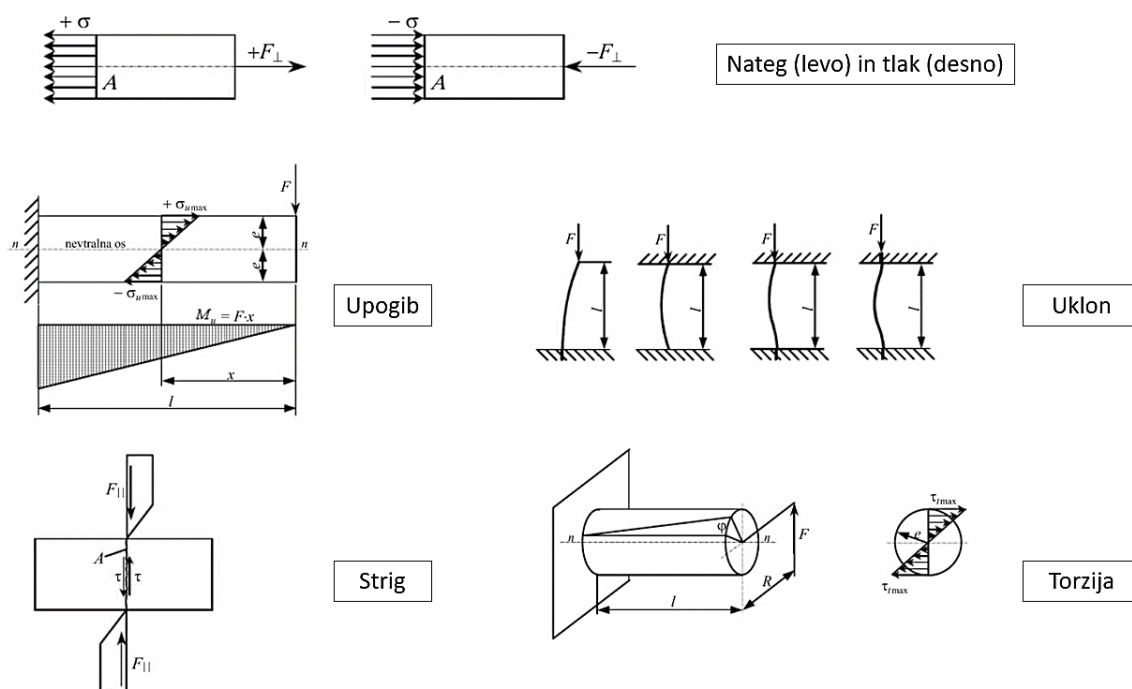
## 2.7 Osnovne lastnosti elastomerov

Pri elastomerih, predvsem polnjenih, so izjemno pomembne lastnosti natezne in tlačne trdnosti, togosti, viskoznosti (reologija je izjemno pomembna za učinkovito izvedbo in spremljanje tehnologij predelave elastomerov), elastičnosti in odpornosti na temperaturno, oksidacijsko in ozonsko staranje. Na splošno je pri materialih pomemben vpliv statičnih in dinamičnih sil.

Glede na način vnašanja sil v sistem poznamo več različnih vrst obremenitev in napetostnih stanj. Obremenitve so lahko statične, kjer se sila spreminja zelo počasi in malo, ali dinamične, kjer se sile izjemno hitro in neprestano spreminjajo. Dinamična obremenitev je lahko še naključna, periodična ali harmonična (sinusna). Poznamo več osnovnih napetostnih stanj, ki so prikazana na sliki 18 [32]:

- nateg oz. tlak,
- upogib,
- uklon,
- strig in
- vzvoj oz. torzija.

Pri elastomerih se zaradi enostavnosti karakterizacije večinoma uporablja enoosno natezno napetostno stanje.

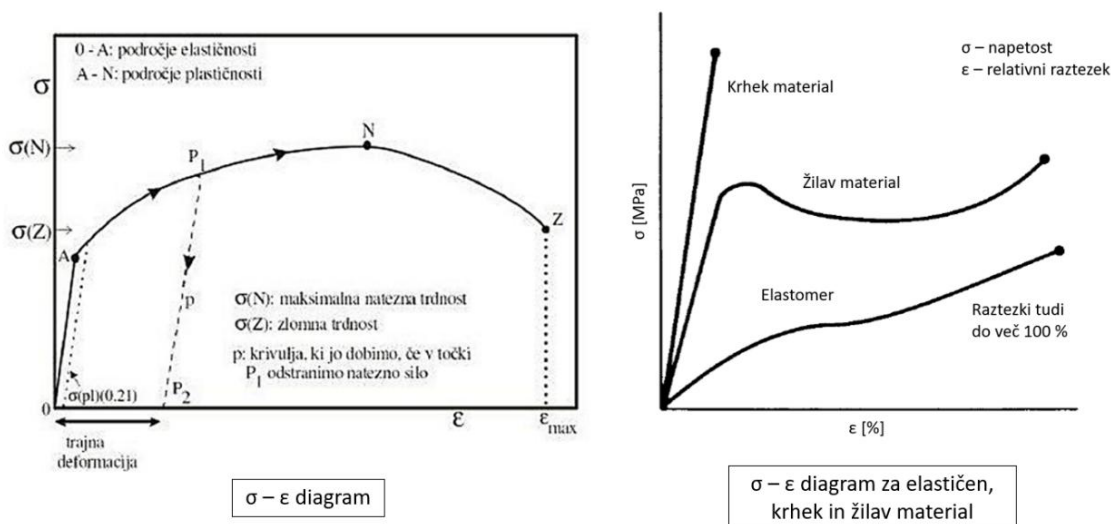


Slika 18: Osnovna napetostna stanja sistemov [32]

### 2.7.1 Natezna in tlačna trdnost

Natezni test je najosnovnejši mehanski test v industriji elastomerov in materialov na splošno. Izvaja se na specifično pripravljenih testnih ploščicah, definiranih oblik in dimenzij. Na nateznem stroju se vzorce vpne in z določeno hitrostjo (primer 500 mm/min) razteguje do pretrga. Naprava meri vneseno silo in raztezke čeljusti oz. vpetega vzorca. Rezultat meritve je diagram napetosti, kot sile na enoto površine, v odvisnosti od raztezka materiala. Slika 19 (levo) prikazuje osnoven diagram napetosti v odvisnosti od raztezka. Do neke točke (točka A) opazujemo področje elastičnosti, do katerega ima material elastično reverzibilno deformacijo. Po točki elastičnosti sledi področje plastičnosti, kjer po prenehanju sil opazimo ireverzibilne deformacije izdelka (plastične deformacije). Najvišja točka grafa predstavlja maksimalno natezno trdnost materiala (točka N). Vrednost napetosti ob pretrgu predstavlja zlomno natezno trdnost in porušitev materiala (točka Z). Površino pod narisano krivuljo imenujemo žilavost oz. sposobnost materiala za absorpcijo energije pred pretrgom. Slika 19 (desno) prikazuje primerjavo med polimernimi materiali, ki se lahko pri nateznih testih obnašajo zelo različno. Krhki materiali imajo izjemno visoke elastične module in zelo malo oz. nič področja plastične deformacije. Žilavi materiali imajo visok elastični modul in široko področje plastičnosti po meji tečenja. Elastomerni materiali imajo v osnovi nizek elastični modul in raztezke tudi do nekaj 100 % prvotnih dimenzij [33, 34].

Po definiciji je modul elastičnosti (Youngov modul, E-modul) naklon tangente na krivuljo v elastičnem linearnem predelu  $\sigma$ - $\epsilon$  nateznega diagrama, ki nakazuje togost materiala. Pri elastomerih se je zaradi nelinearnosti in velikih raztezkov uveljavil drugačen pristop. Pomembnejše karakteristike elastomerov so napetosti (»moduli«) pri določenih raztezkih, na primer modul 400 %, ki ponazarja napetost pri raztežku 400 % osnovne vrednosti [34].



Slika 19: Osnovni  $\sigma$ - $\epsilon$  diagram (levo) in primerjava  $\sigma$ - $\epsilon$  diagrama za elastičen, žilav in krhek material (desno) [33]

Natezni test je odlična metoda za ugotavljanje kakovosti zmesi, saj so natezne lastnosti materialov v veliki meri odvisne od kakovosti pripravljenih zmesi. V primeru slabe disperzije delcev, prisotnosti kontaminantov, pri različnih stopnjah zamreženosti in poroznosti delcev se lahko pojavijo odstopanja in nižje natezne trdnosti od zahtevanih [34].

Pomembna lastnost elastomerov je tudi tlačna trdnost, ki se povezuje s trajno tlačno deformacijo, elastičnim lezenjem in relaksacijo. Tlačna trdnost je ravno obratna lastnost natezni trdnosti. Pri meritvah prav tako spremljamo rezultate napetosti v odvisnosti od raztezka (tlačne kompresije). Material se identično kot pri nateznem testu sprva deformira elastično in kasneje še plastično, vse do odpovedi materiala. Lastnost tlačne trdnosti je prav tako pomembna pri številnih aplikacijah, še posebej v avtomobilskih sistemih vzmetenja [35].

### 2.7.2 Trajna tlačna deformacija

Trajna tlačna deformacija (DVR) je ključna lastnost za zagotavljanje življenjske dobe in tesnjenja elastomerov. Pri meritvah DVR spremljamo relaksacijo materiala po tlačni obremenitvi pri določenih obratovalnih pogojih (sila, temperatura, čas), pri čemer se material po prenehanju sile večinoma ne povrne do prvotnih dimenzij. Deformacije so lahko bodisi trajne bodisi začasne. V primeru začasnih deformacij govorimo o fizikalni reverzibilni tlačni deformaciji, kjer se ob ponovni povišani temperaturi mobilnost polimera poveča in se material relaksira v osnovno stanje. Trajna tlačna deformacija je kemijske narave in je posledica preostalega vulkanizacijskega sredstva v materialu ter posledičnega dodatnega zamreženja. Da bi se izognili napačnim meritvam, se za določevanje reverzibilne in ireverzibilne tlačne deformacije lahko pred začetkom DVR meritev material brez kompresije segreje do obratovalne temperature, s čimer se iz sistemov v največji meri izločijo reverzibilne deformacije [36].

DVR se običajno določa po standardu ISO 815, pri čemer je ključno upoštevanje predpisanih pogojev in metod meritev (stopnja kompresije, temperatura okolice, obremenitev, postopek staranja in meritve). DVR matematično določa enačba 2, kjer izračunana vrednost 0 % pomeni popolno relaksacijo materiala, 100 % pa pojav materiala v popolnoma kompresiranem in trajno deformiranem stanju [37].

$$DVR = \frac{h_0 - h_i}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (2),$$

pri čemer je:

- $h_0$  - debelina vzorca pred izvedbo testa,
- $h_i$  - debelina vzorca po izvedbi testa in
- $h_s$  - višina distančnikov.

### 2.7.3 Trdota

Trdota je ena izmed glavnih lastnosti, ki jo merimo pri končnih elastomernih materialih oz. zmeseh. Je pokazatelj odpornosti materialov na površinske deformacije in abrazijo ter izjemno pomemben parameter pri konstruiranju in izboru elastomernih materialov (predvsem pri tesnilih), ki se morajo za svoje delovanje ustrezno deformirati [35].

Meritev trdote je enostavna in hitra metoda, pri čemer s pomočjo točkovnega apliciranja sile merimo lastnost upiranja stalni deformaciji materiala. Trdoto merimo po različnih lestvicah, kjer v vsakem primeru višja vrednost pomeni višjo trdoto materiala [38]:

- Brinell (HB),
- Rockwell,
- Leeb,
- Vickers (HV),
- Shore in
- IRHD (*angl.* international rubber hardness degree).

Pri elastomerih se najpogosteje uporabljata metodi po lestvicah Shore in IRHD. Pri Shore trdoti poznamo več različnih metod (0, 00, A, B, C, D), ki si sledijo po naraščanju trdote materialov. Najpogosteje se uporablja metoda Shore A (ShA), kjer spremljamo odziv za 2,5 mm vtisnjene, na vzmet pritrjene konice. Zaradi upiranja materiala se na drugi strani pritrjena vzmet do določene vrednosti deformira. Za vsakih 0,0254 mm deformacije durometer (merilec trdote) vrne vrednost trdote 1 ShA (vrednosti trdote so med 0 in 100). Shore duometri imajo tri omejitve, nenatančnost, zaradi česar se rezultate podaja v razmakih 5 ShA, slabost trajne deformacije površine izdelka in zahtevo po minimalni debelini testnega vzorca 6 mm [38].

Lestvica IRHD ima prav tako vrednosti trdote med 0 in 100. Glavna razlika v primerjavi s ShA trdoto je prisotnost nelinearne skale zaradi povezave z elastičnim modulom materiala (Youngov modul). Po definiciji IRHD vrednost 0 predstavlja material z elastičnim modulom »0« in IRHD vrednost 100 material z »neskončnim« elastičnim modulom. V nasprotju z metodo Shore A, ki uporablja vzmetne konice, metoda IRHD za vtis uporablja majhne kroglice. Durometer na podlagi razlike dveh meritev vtisa poda vrednosti IRHD trdote. Glavna prednost IRHD meritev je možnost merjenja tanjših vzorcev (1–5 mm), kar omogoča tudi meritve na končnih izdelkih, medtem ko smo pri ShA večinoma omejeni na izdelavo testnih ploščic materialov, ki ne odražajo vedno dejanskega stanja izdelkov v proizvodnji [38].

### 2.7.4 Reološke lastnosti elastomerov

Reologija pri elastomerih se precej razlikuje v primerjavi z običajnimi nepolnjenimi polimeri. Pri elastomerih namreč za lažjo pripravo zmesi in doseganje mehanskih in kemijskih lastnosti materialov uporabljamo različna polnila in dodatke. Zaradi na novo

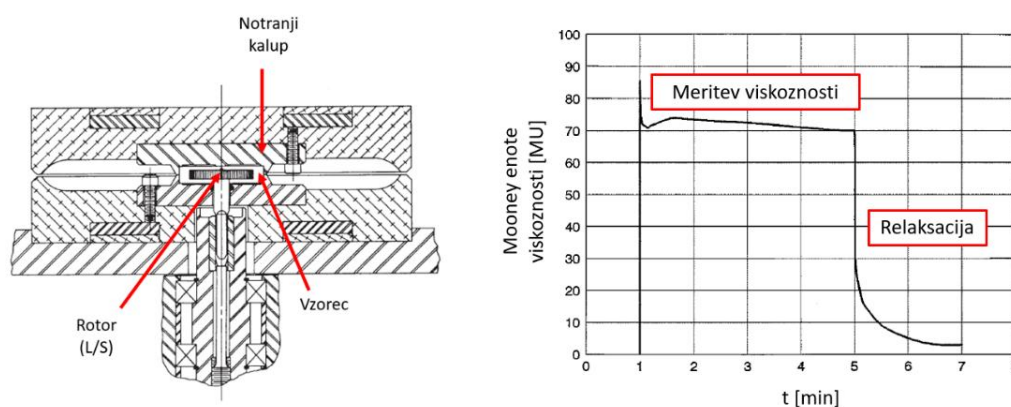
nastalih inter- in intramolekularnih interakcij med polimeri in polnili oz. aditivi je prisoten tudi velik vpliv na reološke lastnosti materialov.

Najpomembnejši parameter pri izdelavi zmesi je sposobnost izdelave oz. tako imenovana procesabilnost zmesi, ki opisuje obnašanje in interakcije med osnovnim elastomerom, polnili in dodatki v zmesi med procesom mešanja ali tehnologijami predelave v končne izdelke. Najtesneje je procesabilnost povezana s parametri zamreženja (hitrost, točka »scorcha«, čas zamrežitve) in osnovnimi reološkimi lastnostmi (viskoznost). V praksi se za določanje reoloških lastnosti najpogosteje uporablja Mooneyjev rotacijski viskozimeter (meritve nezamreženih zmesi) v kombinaciji z oscilacijskim reometrom (ODR, meritve tudi po točki »scorcha«) [21].

Mooneyjev viskozimeter je prikazan na sliki 20. Sestavljen je iz enostavnega cilindričnega rotorja (razlikovanje po velikostih za zmanjšanje zdrsa kapljev), ki se vrti s predpisanimi obrati na minuto (glede na standarde večinoma z dvema obratoma na minuto), in zaprte ter temperaturno in tlačno nadzorovane komore z elastomerno zmesjo. Mooneyjeva vrednost viskoznosti je neposredno povezana z izmerjenim navorom. Sledi enostavni logiki, višja Mooneyjeva vrednost pomeni višjo viskoznost zmesi. Po koncu meritve viskoznosti in nenadnem prenehanju vrtenja rotorja merimo tudi proces relaksacije oz. pojemka navora v odvisnosti od časa, kar omogoča vpogled v elastično obnašanje materiala [21].

Rezultate meritev viskoznosti izražamo v Mooneyjevih enotah po naslednjem ključu [21, 39]:

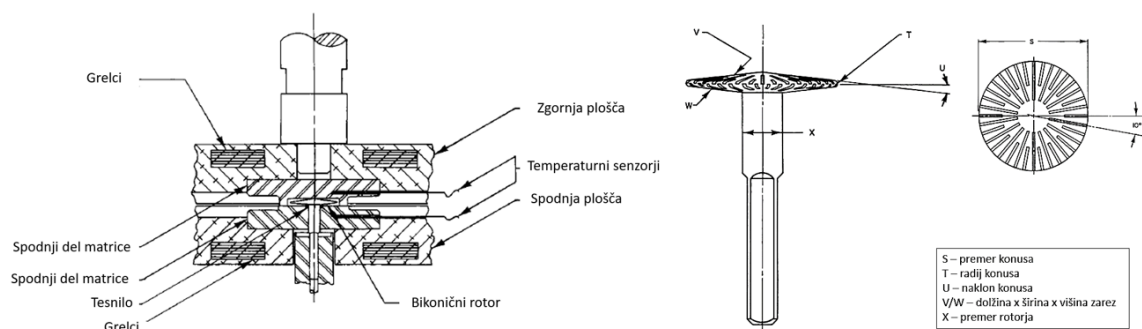
- izmerjena vrednost na Mooneyjevem viskozimetru,
- M - oznaka meritve na Mooneyjevem viskozimetru,
- L/S - oznaka uporabe velikega/majhnega rotorja (zdrs molekul),
- $t_1$  - oznaka za čas predgrevanja zmesi,
- $t_2$  - oznaka za čas merjenja Mooneyjeve viskoznosti in
- °C - obratovalna temperatura Mooneyjevega viskozimetra.



Slika 20: Shematski Mooneyjev viskozimeter (levo) in meritev Mooneyjeve viskoznosti ter relaksacije elastomerne zmesi (desno) [39]

Primer rezultata meritve na Mooneyjevem viskozimetru, 70 ML 1 + 4 (100 °C), kjer vrednost viskoznosti znaša 70 Mooneyjevih enot (M), izmerjeno z velikim rotorjem (L) za minimiziranje zdrsa kapljevine, po enominutnem predgrevanju materiala (1) in štiriminutnem merjenju viskoznosti pri 100 °C (4 (100 °C)) [39].

Mooneyjevi viskozimetri so zaradi nizkih strižnih hitrosti dobri pokazatelji povprečnih molekulskih mas in procesabilnosti zmesi, saj se z njimi lahko merijo in določajo tudi točke začetka vulkanizacije zmesi. Vendar se po procesu vulkanizacije viskoznost materiala zelo poviša, zaradi česar bi rotacijski reometri z rotacijo 360° vzorce znotraj komore potrgali. Za študije procesa zamreževanja se je prav iz tega razloga razvila metoda merjenja z oscilacijskimi reometri (ODR). V nasprotju z Mooneyjevimi viskozimetri imajo ODR reometri manjše rotorje bikonične oblike, ki poskrbijo za konstantne strižne sile, ne glede na oddaljenost zmesi od središča reometra. Rotorji oscilirajo sinusoidno med 1 in 5 stopinjami in poskrbijo za natančnejše meritve viskoznosti do točke »scorcha« in tudi po njej, do popolne zamreženosti zmesi in porabe celotnega vulkanizacijskega sistema. Osnovna shema ODR reometra je prikazana na sliki 21 [40].



*Slika 21: Osnovna shema ODR reometra (levo) in prikaz pomembnejših dimenzij bikoničnega rotorja (desno) [41]*

Pri ODR meritvi vstavimo vzorec v komoro, jo zapremo in z nizkimi amplitudami pričnemo z vnašanjem strižnih sil. Med meritvijo konstantno merimo potrebno silo kot funkcijo časa za predpisano oscilacijsko gibanje. Izmerjena sila je proporcionalna togost materiala, ki na začetku meritve zaradi povišane temperature pade, tekom procesa zamreževanja pa ponovno naraste [41].

## 2.7.5 Temperaturno staranje in lastnosti pri nizkih temperaturah

Elastomeri so ob prisotnosti zraka in kisika podvrženi konstantnim kemijskim spremembam, ki vplivajo na njihove mehanske lastnosti. Povišana temperatura pospešuje transport kapljev in plinov v elastomerno matrico, kar vodi do povišane kemijske aktivnosti, dodatnega zamreževanja (povečanje trdote) ali cepitve kemijskih vezi (zmanjšanje trdote), lahko celo do napada na elastomerno matrico (oslabitev osnovnih kemijsko-fizikalnih lastnosti). Zaradi povišane kemijske aktivnosti ob visokih

temperaturah lahko ob neustrezni izbiri polnila vplivamo tudi na povezave polnila in elastomera, kar še posebej slabi končne mehanske lastnosti [36].

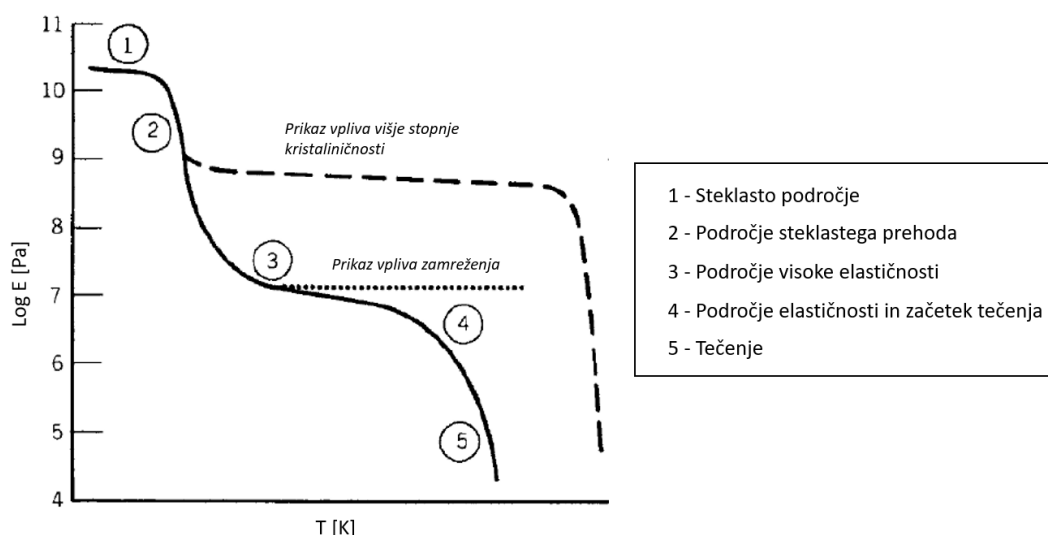
Temperaturna odvisnost staranja sledi Arrheniusovi enačbi (enačba 3) [42]:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad (3),$$

pri čemer je:

- $k$  - konstanta reakcijske hitrosti (enote A, variacije glede na red reakcije),
- $A$  - predeksponentni faktor (enote k, variacije glede na red reakcije),
- $E_A$  - aktivacijska energija kemijske reakcije (J/mol),
- $R$  - splošna plinska konstanta (8,314 J/molK) in
- $T$  - temperatura sistema (K).

Enačba 3 prikazuje eksponentno odvisnost hitrosti kemijske reakcije, zaradi česar se, kot predvideno, življenjska doba elastomerov pri povišanih temperaturah znatno zmanjša. Poleg kemijske obstojnosti povišana temperatura vpliva na spremembe fizikalnih lastnosti elastomerov. Z višanjem temperature se namreč zmanjšuje elastični modul. Krovno pri polimerih ločimo pet področij viskoelastičnosti (slika 22). Steklasto področje opisuje omejeno gibanje molekul (1–4 atomi), ki je omejeno večinoma na vibracije in rotacije ter vpliva na visoke vrednosti elastičnih modulov. Pri temperaturi steklastega prehoda modul znatno pada zaradi pojava molekularnega gibanja daljšega dosega (10–50 atomov). Po dosegu elastičnega področja se padanje elastičnega modula umiri in pojavi se visoka elastičnost. V četrtem in petem področju pride do tečenja materiala zaradi razpletanja polimernih verig, kar pa pri zamreženih materialih ni prisotno [33, 36].



Slika 22: Značilnih pet območij viskoelastičnosti polimernih materialov [33]

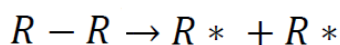
Pri nizkih temperaturah zaradi oslabiljenega prenosa toplote in snovi zaznamo predvsem reverzibilni vpliv temperature na mehanske lastnosti. Upočasnjeno gibanje

molekul povzroči povečanje elastičnega modula in togosti ter zmanjšanje žilavosti materiala. Pri zelo nizkih temperaturah je posebej problematična točka temperature steklastega prehoda, kar je pomembno v tesnilnih aplikacijah, kjer se morajo izdelki za opravljanje svoje funkcije statično ali dinamično deformirati. Po prehodu elastomera v steklasto področje (skozi točko steklastega prehoda) obnašanja materiala se poveča togost materiala, kar poslabša ali onemogoči njegovo osnovno funkcijo tesnjenja [36].

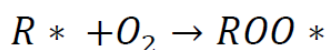
### 2.7.6 Oksidativna in ozonska degradacija

Temperatura in pogoji okolice lahko močno vplivajo na lastnosti materialov. Te se zaradi oksidativne degradacije občutno poslabšajo, v najslabšem primeru pa lahko izdelki iz uporabljenih materialov tudi popolnoma odpovejo (izguba tesnilne funkcije, nastanek mehanskih razpok in izguba strukturne oz. mehanske funkcije) [18].

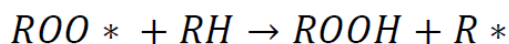
Na sliki 23 so prikazane osnovne kemijske reakcije iniciacije. V prvem koraku se z vnosom energije, bodisi s temperaturo, energijo UV svetlobe ali z mehansko silo tvorijo primarni prosti radikali. Ti v naslednji stopnji reagirajo z atmosferskim kisikom, kjer se tvorijo peroksidni radikali, ki napadejo proste ogljikovodike in reagirajo z vodikom. Tvorijo se izjemno potentni hidroperoksidi, ti nato razpadajo na proste radikale, ki dalje interagirajo z nenasičenimi vezmi (dvojne, trojne vezi), vodijo do razpada kemijskih vezi in pospešujejo proces degradacije materialov. S cepitvami kemijskih vezi se zmanjšuje molekulska masa polimernih verig in posledično poslabšujejo mehanske lastnosti materialov [18].



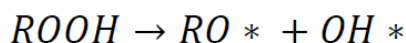
Iniciacija s povišano temperaturo, UV ali mehansko silo in tvorba prostih radikalov



Tvorba peroksidnih radikalov ob reakciji z atmosferskim kisikom



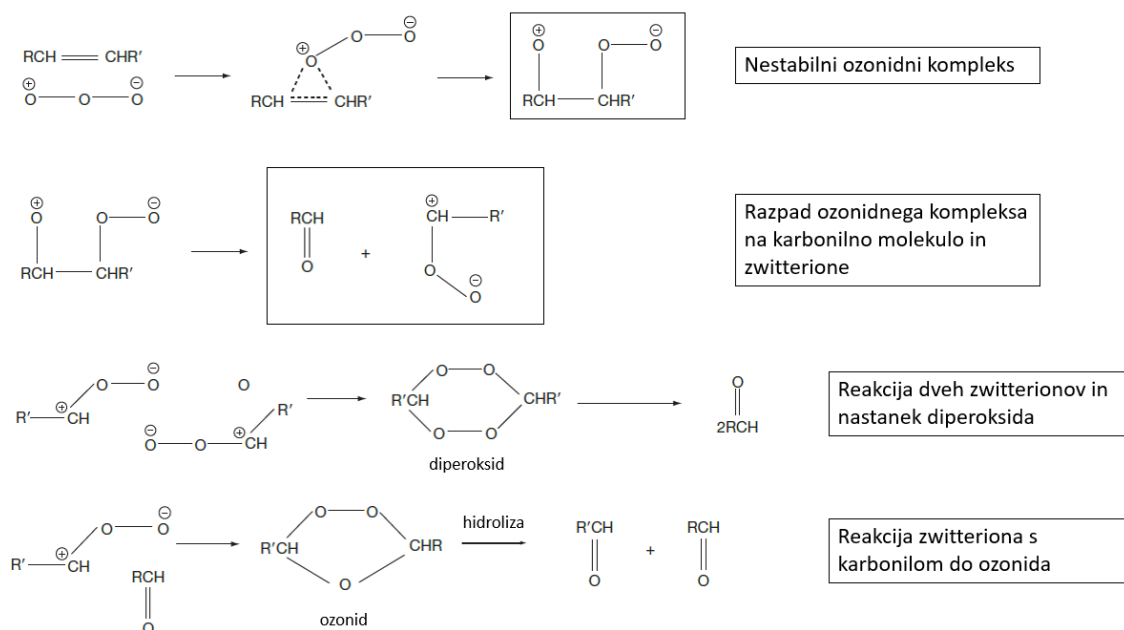
Reakcija peroksidnih radikalov z ogljikovodiki in tvorba nestabilnih hidroperoksidov



Nastanek alkoksi in hidroksi radikalov, ki povzročajo nadaljnje reakcije degradacije

Slika 23: Nastanek prostih radikalov, ki pospešujejo degradacijo materialov [18]

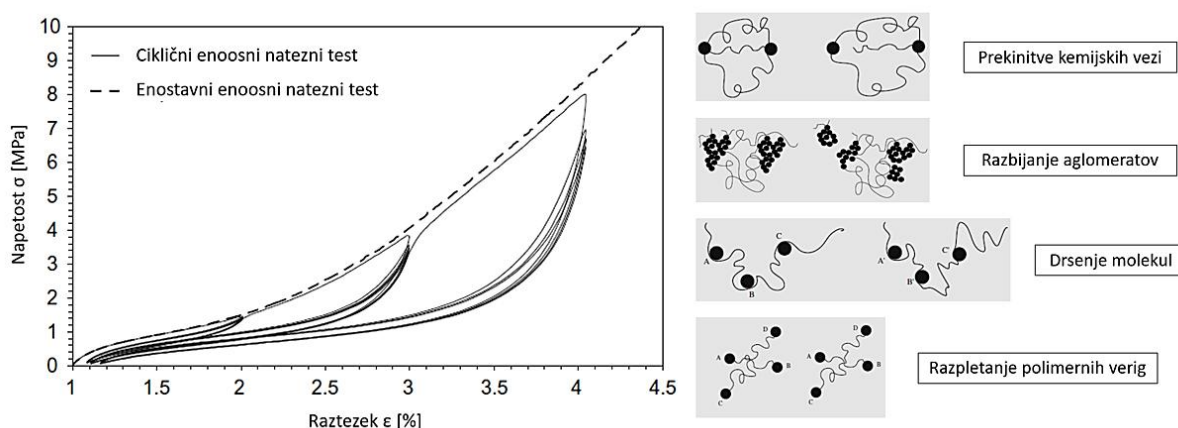
Na nenasičene elastomere poleg oksidativne vpliva ozonska degradacija. Reakcije ob prisotnosti ozona potekajo zelo hitro. Ozonske razpoke so jasno razvidne, saj se značilno tvorijo v pravokotni smeri na vnesene deformacije. Slika 24 prikazuje reakcijo ozonske degradacije nenasičenih vezi elastomera. V prvi fazi molekule ozona napadejo dvojno vez, tvorijo se vmesni ozonidni kompleksi, ki razpadajo na karbonile in zwitterione (ioni dvojčki). Zwitterioni so izjemno nestabilni in naprej reagirajo z drugimi zwitterioni do nastanka diperoksidnih molekul, ki lahko samo razpadejo ali pa reagirajo s predhodno nastalimi karbonilnimi skupinami. V vseh primerih je končni rezultat razpad nenasičenih vezi, znižanje molekulske mase in oslabitev mehanskih lastnosti, v najslabšem primeru tudi nastanek trajnih deformacij (razpok) [43].



Slika 24: Mehanizem ozonskega napada na nenasičene vezi polimera [43]

### 2.7.7 Mullinsov pojav

Pri polnjenih elastomerih se med cikličnimi enoosnimi obremenitvami (natezni test) pojavlja značilen Mullinsov efekt oz. mehčanje polimera. Za doseganje enakega raztezka je po vsaki obremenitvi potrebna manjša sila. Pravilo velja do dosega maksimalne obremenitve, kjer začne krivulja ponovno slediti enostavni enoosni obremenitvi materiala. Slika 25 prikazuje ciklične obremenitve in pojav Mullinsovega efekta ter mehčanja polimera z vsako ponovitvijo nateznega testa. Pojav je posledica prekinitev kemijskih vezi, molekulskega drsenja, razbijanja skupkov (aglomeratov) polnil in razpletanja polimernih verig [44].

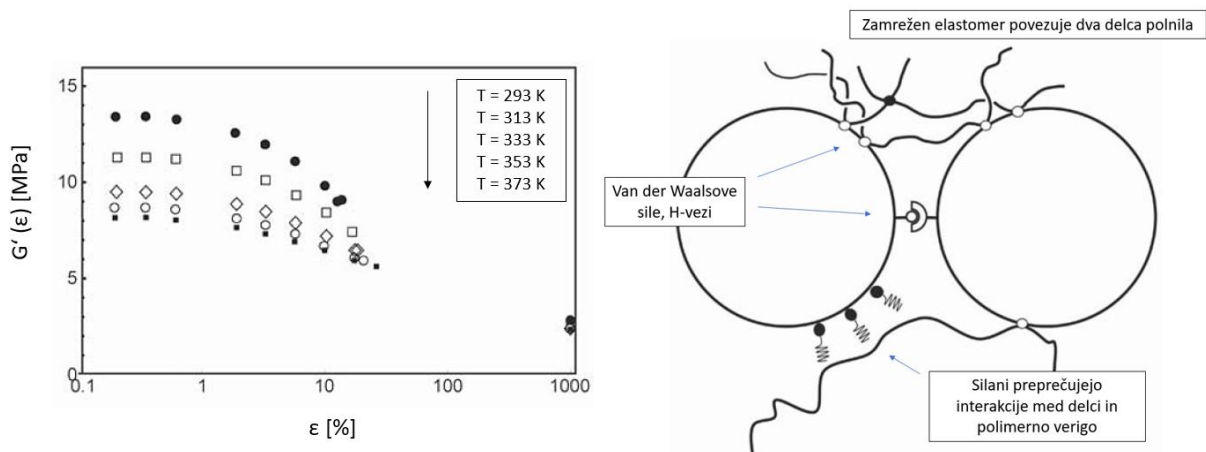


Slika 25: Mullinsov efekt pri ciklični enoosni natezni obremenitvi polnjenega elastomera (levo) in vzroki nastanka Mullinsovega pojava (desno) [44]

Pojav mehčanja postaja intenzivnejši v primeru večjega ojačevalnega učinka polnila. Pri polovičnih raztezkih predhodne deformacije je ojačevalni učinek polnil skoraj ničeln, kjer so lastnosti zelo podobne mehanskim lastnostim osnovnih nepolnjenih elastomerov. Ciklične obremenitve in mehčanje polimerov povzročijo tudi trajne deformacije materialov, ki so tesno povezane s stopnjo Mullinsovega pojava in temperaturo okolice. Manjši ko je pojav mehčanja polimerov, manjše trajne deformacije se bodo vnesle v sistem in pri višji temperaturi okolice bo relaksacija v prvotno stanje učinkovitejša [44].

## 2.7.8 Paynov efekt

Drugi pomemben pojav pri polnjenih elastomerih je Paynov efekt (slika 26). Pri cikličnem obremenjevanju z majhnimi amplitudami (nad 0,1 %) se modul akumulacije občutno zmanjšuje z naraščanjem amplitude, dokler ne doseže minimuma pri amplitudah približno 20 %. Modul akumulacije je odvisen od temperature, zgodovine utrujanja materiala in njegove kemijske strukture oz. sestave. Ker se Paynov efekt pojavlja le v polnjenih elastomerih, je njegov vzrok izključno v interakcijah polnilo-polnilo ali med osnovnim elastomerom in polnilom. Natančneje ga pripisujemo dinamičnim in reverzibilnim prekinitvam med vezmi ogljikov glavne polimerne verige in molekulami polnila. V nasprotju z Mullinsovom pojavom je Paynov efekt reverzibilen, za ponovno vzpostavitev intra- in intermolekularnih interakcij znotraj elastomernih zmesi je potreben le zadosten čas [45, 46].



Slika 26: Paynov efekt in vpliv padca modula akumulacije ob povišani temperaturi (levo) ter prikaz interakcij med polimernimi verigami in polnilom (desno) [45, 46]

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Analiza robnih pogojev in definiranje ključnih parametrov

Cilj razvoja NR/EPDM zmesi je bil zadostitev in čim boljši približek vsem lastnostim osnovne razvite NR zmesi. Ker je v praksi težko doseči ujemanje vseh lastnosti, smo si izbrali ključne parametre, na podlagi katerih smo vodili razvoj zmesi. Pri izboru EPDM materiala smo se osredotočili na natezno trdnost in raztezek pri pretrgu. Slednja namreč direktno prikazujeta osnovno kompatibilnost materialov. Pri definiranju optimalnega deleža EPDM materiala smo opazovali razlike v mehanskih lastnostih in vpliv ozonskega staranja. Za delovanje gumenih puš sta ključni lastnosti trdote in trajne tlačne deformacije, ki smo ju uravnavali z izbiro tipa polnitve, končno stopnjo polnitve in modifikacijo vulkanizacijskega sistema.

Tehnični list materiala navaja spremembe lastnosti materiala po 1008-urnem (42 dni) staranju pri 70 °C. Zaradi možnosti večkratnega prilagajanja stopnje polnitve in vulkanizacijskega sistema smo se odločili, da na podlagi Arrheniusove enačbe proces staranja pospešimo in ga izvedemo v 14 dneh. Po pravilu palca se za vsakih povišanih 10 °C reakcija podvoji (2x). Ker smo želeli reakcijo staranja izvesti v trikrat krajšem času (3x višja hitrost), smo reakcije staranja izvajali 14 dni pri 85 °C. Točna določitev reakcijske temperature bi se ob predpostavki predhodnega preračuna aktivacijske energije lahko preračunala tudi prek obrnjene Arrheniusove enačbe, je pa za praktično delo in končno primerjavo lastnosti predpostavka povsem zadostna.

#### 3.2 Matrični izbor različnih razmerij NR/EPDM z dodatki

Eksperimentalno delo in pripravo zmesi smo načrtovali na podlagi izbirne matrike, ki je predstavljena v tabeli 7. V prvem koraku smo preverili izhodiščni NR material ter vpliv odstranitve ohranjeval na njegove lastnosti. V naslednjem koraku smo preverili vpliv različnih vrst EPDM materialov, ki so se razlikovali po svojih lastnostih (delež etilena, viskoznost in delež diena - ENB). V vseh primerih smo zaradi zmanjšanja vplivov ostalih parametrov na podlagi predhodnih preliminarne testiranj in literature pripravili zmesi v konstantnem razmerju 70/30 (NR/EPDM). Pri preverjanju vpliva viskoznosti smo uporabili EPDM materiale s povprečno vrednostjo deleža etilena, pri preverjanju vpliva deleža diena pa materiale s povprečno vrednostjo etilena in viskoznosti. V tretjem koraku smo določili optimalno razmerje izbranega EPDM materiala. V četrtem koraku preverjanja polnitve smo raziskali vpliv različnih vrst in mešanic saj. Kot zadnji korak je sledila še določitev najoptimalnejše stopnje polnjenja za uravnavanje mehanskih lastnosti materiala. Pri vseh zmesih smo uporabili že predhodno razvit vulkanizacijski sistem, s čimer smo zmanjšali število spremenljivk pri eksperimentalnem načrtu. V nadaljevanju smo uporabljen vulkanizacijski sistem na končni zmesi samo še optimizirali [47].

Tabela 7: Matrični izbor materialov za pripravo zmesi

| Variabilnost                      | Tip 1                                           | Tip 2                                             | Tip 3                                           | Tip 4                                         | Tip 5                                        | Tip 6                                                                         | Tip 7                                                                         |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Primerjalni vzorci                | Referenčni NR                                   | Referenčni NR brez voskov                         | Referenčni NR brez antioksidantov               | Referenčni NR brez vseh ohranjeval            | /                                            | /                                                                             | /                                                                             |
| Tip EPDM (razmerje NR/EPDM 70/30) | ID 014989<br>Visok % etilena (nizka viskoznost) | ID 015563<br>Srednji % etilena (nizka viskoznost) | ID 015983<br>Nizek % etilena (nizka viskoznost) | ID 015561<br>60 % etilena (visoka viskoznost) | ID 026846<br>60 % etilena (nizka viskoznost) | ID 025915<br>Visok % ENB (viskoznost $\approx 60$ MU, $\approx 60$ % etilena) | ID 011583<br>Nizek % ENB (viskoznost $\approx 60$ MU, $\approx 60$ % etilena) |
| Razmerje NR/EPDM                  | 90/10                                           | 85/15                                             | 80/20                                           | 75/25                                         | 70/30                                        | /                                                                             | /                                                                             |
| Tip saj                           | N550                                            | N330                                              | N772 + N990                                     | /                                             | /                                            | /                                                                             | /                                                                             |
| Delež saj [phr]                   | 59 (N550)                                       | 29 (N550)                                         | 26 (N330)                                       | 25 (N772) + 35 (N990)                         | 35 (N772) + 15 (N990)                        | 20 (N772) + 50 (N990)                                                         | 15 (N330) + 45 (N990)                                                         |

Za izboljšanje učinkovitosti vulkanizacije smo vzporedno razvili oz. optimizirali tudi vulkanizacijski sistem, ki smo ga eksperimentalno preverili na različnih pripravljenih grundih materialov. Za lažjo primerjavo so v tabeli 8 predstavljene lastnosti EPDM materialov, med katerimi smo na podlagi deležev (etilen, ENB) in viskoznosti izbirali materiale za pripravo zmesi.

Tabela 8: Lastnosti uporabljenih EPDM materialov

| ID materiala | Komercialno ime | Parametri testiranja | Mooneyjeva viskoznost [MU] | Delež etilena [utežni %] | Delež ENB [utežni %] |
|--------------|-----------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------|
| 025915       | Keltan 3960     | ML(1+8) 100 °C       | 54                         | 56                       | 11                   |
| 015561       | KEP 2380        | ML(1+8) 125 °C       | 82                         | 55,5                     | 5,7                  |
| 014989       | NORDEL IP 4725P | ML(1+4) 125 °C       | 25                         | 70                       | 5                    |
| 015983       | NORDEL IP 4520  | ML(1+4) 125 °C       | 20                         | 50                       | 5                    |
| 011583       | Keltan 5470C    | ML(1+4) 125 °C       | 55                         | 66                       | 4,6                  |
| 015563       | KEP 240         | ML(1+4) 125 °C       | 42                         | 56,5                     | 4,5                  |
| 026846       | Keltan 2450     | ML(1+4) 125 °C       | 28                         | 49                       | 4,2                  |

### 3.3 Priprava zmesi na laboratorijskem mešalniku

Vse zmesi smo pripravili in testirali po predpisanem postopku:

- izpolnitev dnevnika razvoja materiala,
- naročilo razvojne zmesi in pripadajočih testiranj (vezava delovnih nalogov),
- umestitev v plan mešanja zmesi in
- mešanje zmesi v zaprtem mešalniku ter odprtem dvovaljčniku.

Na sliki 27 je prikazan izsek iz dnevnika razvoja, v katerem smo vodili zgodovino razvoja materiala.

**SILIKO**

**DNEVNIK RAZVOJA MATERIALA**

Datumi: 2013/2024

OB\_R11\_003\_01-159

Ident. skupine: **Naročilo mešanja in laboratorijskih meritev**

Projekt: **Kratek opis, specifikacija:**

Pogoji vulkanizacije:

**Seštevek stroškov surovin**

**Komentarji, ID, DN**

**Formulacija**

| Skupina       | Oznaka | Cena (kg) | Ident | Opis                     | Zaloga (kg) |
|---------------|--------|-----------|-------|--------------------------|-------------|
| Grund         | G233   |           |       | G.NR. 60                 | 1447,5      |
| Kavčuki       | K18    |           |       | KEM NR. 8MR / SVR CV50   | 13701,153   |
| Kavčuki       | K43    |           |       | KEM EPDM NORDEL IP 4725P | 2130,382    |
| Kavčuki       | K50    |           |       | KEM EPDM KEP 240         | 2385,041    |
| Kavčuki       | K62    |           |       | KEM EPDM NORDEL IP 4520  | 206,876     |
| Kavčuki       | K49    |           |       | KEM EPDM KEP 2380        | 1507        |
| Kavčuki       | K37    |           |       | KEM EPDM KETLAN 2450     | 92,857      |
| Kavčuki       | K33    |           |       | KEM EPDM KETLAN 3880     | 506,342     |
| Kavčuki       | K11    |           |       | KEM EPDM KETLAN 5470 C   | 1884,801    |
| Polnila       | P26    |           |       | KEM CARBON BLACK N 550   | 27104,907   |
| Mehčala       | M28    |           |       | KEM OIL NEUTRAL 100      | 8987,87     |
| Ohranjevala   | O28    |           |       | KEM BIPRO DUSANTOX       | 855,285     |
| Ohranjevala   | O3     |           |       | KEM TMO                  | 1089,801    |
| Ohranjevala   | O4     |           |       | KEM Dusanox 80           | 629,232     |
| Ohranjevala   | O5     |           |       | KEM ANTILUX 654          | 80          |
| Ohranjevala   | O8     |           |       | KEM VULKAZON AFS/LO      | 74,102      |
| Ohranjevala   | O20    |           |       | KEM CHIMASORB 2020 FDL   | 91          |
| Proc. dodatki | PD7    |           |       | KEM VEALUB 42            | 1337,845    |
| Aktivatorji   | AP     |           |       | KEM STEARIC ACID         | 1353,317    |

Slika 27: Izsek iz dnevnika razvoja materiala

V prvem koraku smo v dnevniku zabeležili komentarje zmesi, kar je zagotavljalo sledljivost in olajšalo kasnejšo razlago rezultatov (včasih pridemo v razvoju zmesi tudi do 100 in več verzij razvojnih zmesi). V naslednjem koraku smo ustrezno zabeležili phr razmerja sestavin formulacije (kavčuki, polnila, mehčala, ohranjevala, procesni dodatki, aktivatorji in vulkanizacijski sistemi). Glede na stopnjo v razvoju materiala smo v zadnjem koraku določili še ustrezne laboratorijske teste za trenutno fazo razvoja. V prilogah 2, 3 in 4 so prikazani primeri izpiska formulacije, tehtalne karte (prilagoditev na velikost laboratorijskega mešalnika) in laboratorijske naročilnice.

Na sliki 28 je prikazana priprava surovin za mešanje razvojnih zmesi. Sprva smo razrezali surov kavčuk in natehtali potrebno količino saj ter olja. Za natančnejše doziranje tekočega olja smo uporabili polnilne pipete. V zadnjem koraku smo ločeno natehtali še granule vulkanizacijskega sistema.



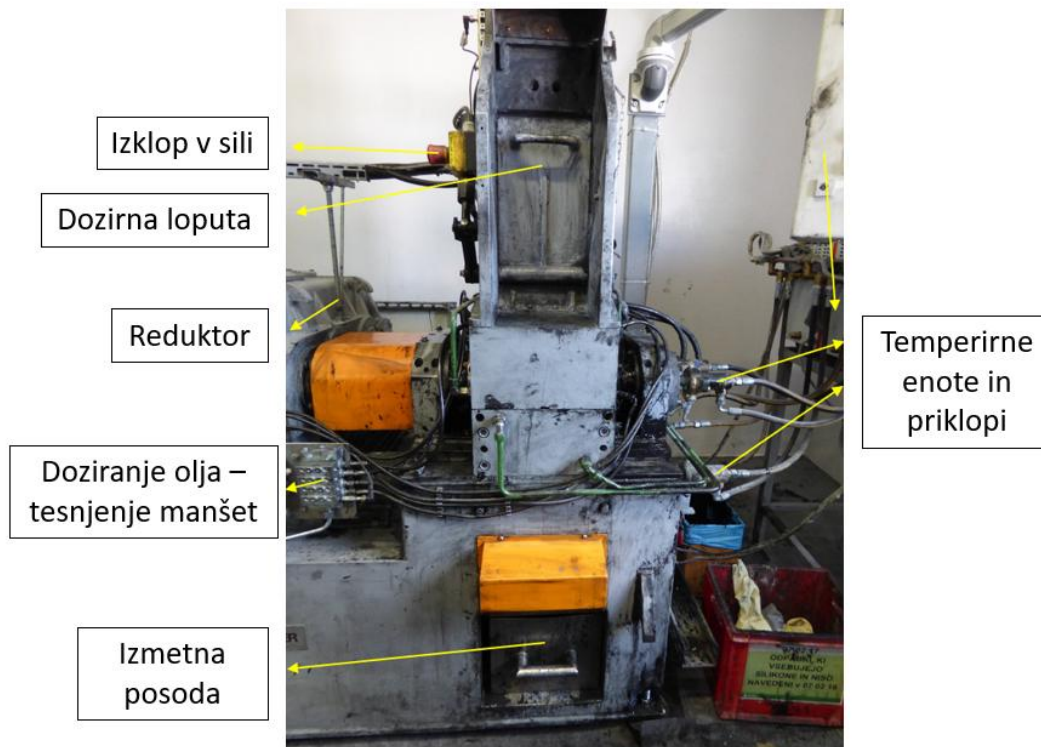
Slika 28: Priprava surovin za izdelavo razvojnih zmesi

Natehtane sestavine smo prestavili na delovno mesto poleg zaprtega mešalnika, kjer je bila ključna urejenost in jasna razporeditev surovin, ki so vezane na specifični delovni nalog. Glavnino surovin so predstavljali kavčuki in polnila, po vrednosti phr so sledila ohranjevala, mehčala in olja.

Proces mešanja v zaprtem Banbury »intermesh« mešalniku Werner & Pfleiderer Gummitechnik GmbH s prostornino 5 L (shematsko prikazan na sliki 29) smo izvedli v več zaporednih korakih:

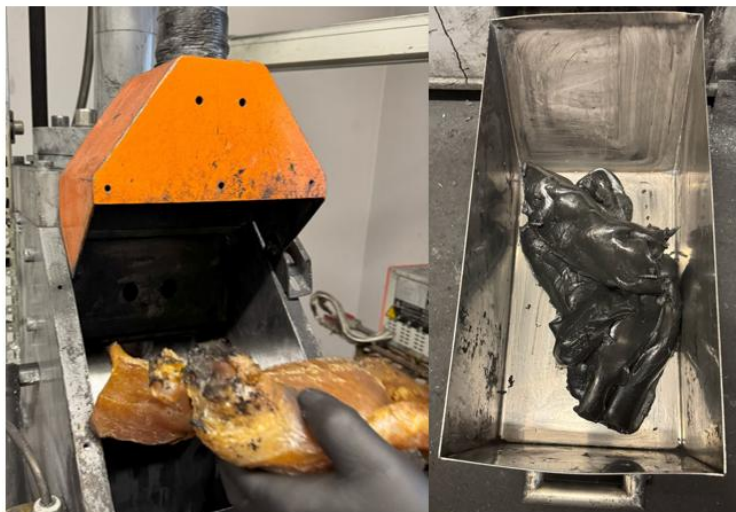
- čiščenje mešalnika s čistilno zmesjo (mešalna komora, jašek in izmetna posoda),
- dodatek kavčuka in postopek mastificiranja (dodatnega gnetenja, 1 minuta pri 35 obratih na minuto) za znižanje viskoznosti in lažjo predelavo,
- dodatek mehčala (olje) in polovice natehtanih saj (izboljšana disperzija in distribucija, zaradi zmanjšanja aglomeracije),
- dodatek ohranjeval in preostale polovice natehtanih saj,
- postopno dodajanje obratov (+ 5 obratov/min),
- postopno spuščanje štemplja in
- doseganje predpisanega časa mešanja in izmetne temperature.

Pri vsakem mešanju smo računalniško spremljali in beležili čase ciklov, izmetno temperaturo, tok in moč elektromotorja, obrate, porabljeno energijo in pozicijo štemplja v mešalniku. Primer mešalnih parametrov je prikazan v prilogi 5.



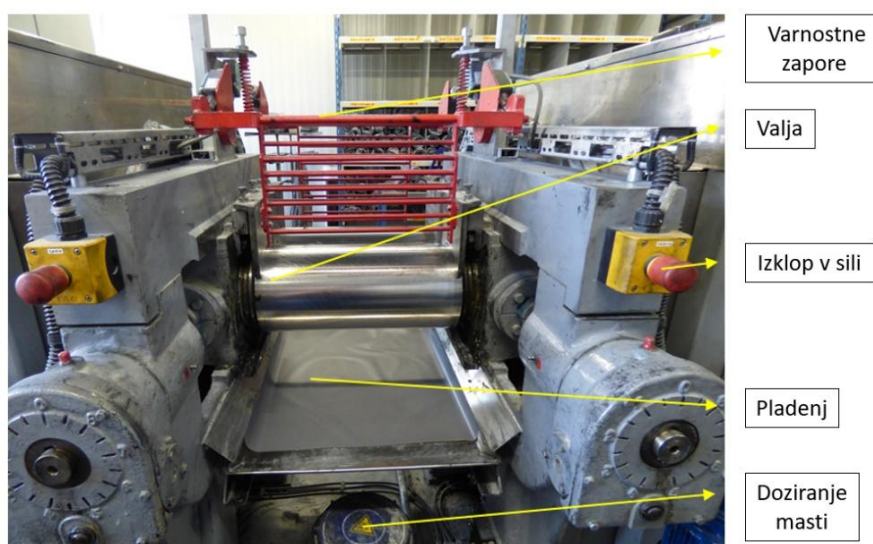
Slika 29: Banbury »intermesh« zaprti mešalnik Werner & Pfleiderer Gummitechnik GmbH (prostornina 5 L)

Na sliki 30 je prikazan kavčuk pred in po procesu mešanja, ki smo ga v nadaljevanju vstavili v ročni dvovaljčnik (Maschinen und Technik GmbH, širine 450 mm), z namenom oblikovanja, homogenizacije in znižanja temperature zmesi zaradi povišanega konvektivnega prenosa toplote.



*Slika 30: Začetni kavčuk in zmes po procesu mešanja*

Na sliki 31 je prikazan dvovaljčnik z označenimi varnostnimi zapori, valjema, varnostnim stikalom za izklop, pladnjem za odlaganje in pomoč pri izdelavi zmesi ter spodnjo posodo z mastjo, ki skrbi za ustrezno podmazovanje vrtečih se komponent.

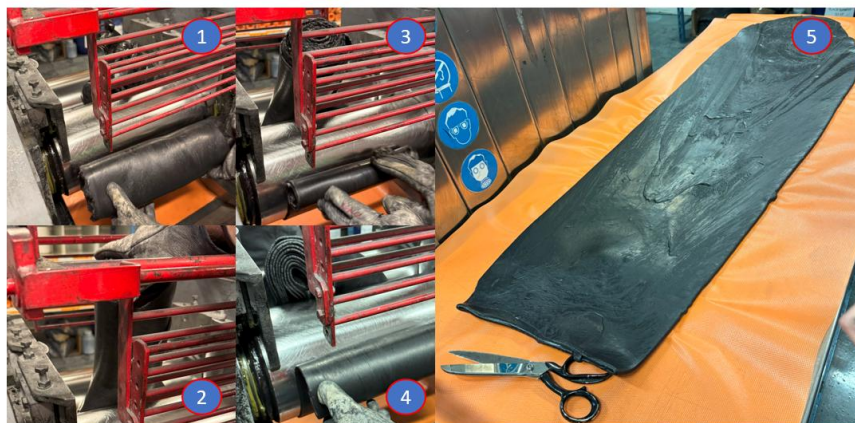


*Slika 31: Dvovaljčnik proizvajalca Maschinen und Technik GmbH, širine 450 mm*

Na dvovaljčniku smo nastavili ustrezno razdaljo med valjema (6 mm), temperaturo 35 °C in koeficient trenja 0,95 (razlikovanje v hitrostih valjev, ki poskrbi za vnos povečanih strižnih sil). Postopek mešanja na dvovaljčniku smo izvajali do popolne homogenosti zmesi, kjer ni bilo več jasno vidnih posameznih kemikalij.

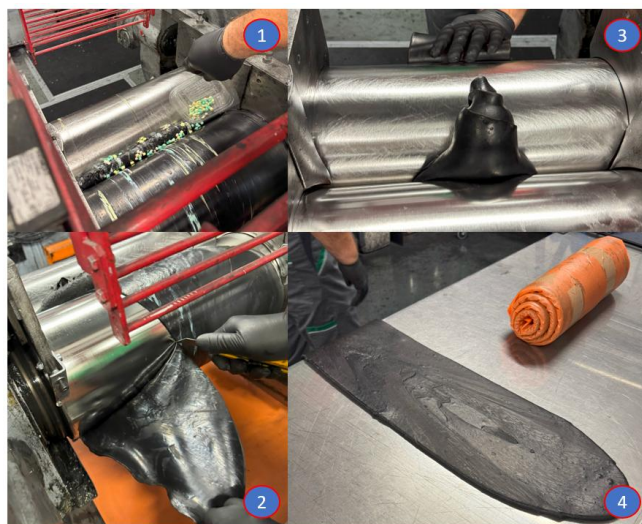
Z zmesjo smo manipulirali po naslednjih korakih, ki so predstavljeni na sliki 32:

- vnos grunda na dvovaljčnik,
- zvijanje v kolute na robu dvovaljčnika,
- ponoven nanos koluta na dvovaljčnik,
- ponavljanje korakov do popolne homogenosti grunda in
- končna priprava dolgega traku grunda debeline 6 mm.



*Slika 32: Postopek mešanja zmesi na laboratorijskem dvovaljčniku*

V naslednjem koraku mešanja smo odrezali 1 kg grunda, na katerega smo domešali vulkanizacijski sistem. Postopek vmešavanja vulkanizacijskega sistema je prikazan na sliki 33. Postopek je podoben osnovnemu procesu mešanja na dvovaljčniku, z razliko 2 mm razmaka valjev, postopnega dodajanja komponent vulkanizacijskega sistema po celotni dolžini valjev (korak 1) in dodatnega izmenjujočega rezanja z olfa nožem (korak 2), s čimer smo poskrbeli za povečano homogenizacijo. Ko so vse barve vulkanizacijskega sistema izginile s površine, smo končno zmes vzeli iz dvovaljčnika, povečali hitrost in razmak med valjema ter pripravili 4 mm debelo ploščo, ki se je uporabila za pripravo testnih plošč za izvedbo mehanskih in reoloških testov.



*Slika 33: Dodajanje vulkanizacijskega sistema na 1000 g grunda*

Na sliki 34 je prikazan zadnji postopek mešanja razvojnih zmesi, in sicer način računalniškega vodenja sledljivosti materialov. Vsako razvojno zmes smo označili z identom (povezava do dnevnika razvoja zmesi), številko delovnega naloga in datumom izdelave, kjer so vsi podatki ustrezno zabeleženi v internem ERP sistemu. Grund brez vulkanizacijskega sistema smo zavili v plastično folijo, dodali sistemsko nalepko in ga fizično ter sistemsko uskladiščili. Vzporedno smo označili tudi preostanek končne zmesi.



Slika 34: Prikaz vodenja sledljivosti razvojnih zmesi

### 3.4 Priprava vzorcev za testiranja

Za pripravo testnih ploščic za meritve natezne trdnosti in trdote smo s pomočjo laboratorijske stiskalnice Gibitre instruments S.r.l. (zapiralna sila 25 ton), ki je prikazana na sliki 35, pripravili vzorce dimenzij 200 x 200 x 2 mm. Na sredini je pri ploščicah prisoten sredinski del z debelino 6 mm, ki je namenjen za meritve ShA trdote, deli z 2 mm debeline so namenjeni za pripravo nateznih epruvet. Za pripravo vzorcev smo odrezali 150–200 g zmesi, ki smo jo nato znotraj stiskalnice vulkanizirali 10 minut pri temperaturi 160 °C. Do začetka izvajanja meritev smo zaradi stabilizacije plošče in lastnosti počakali vsaj dve izmeni oz. 16 ur.



Slika 35: Laboratorijska stiskalnica Gibitre instruments S.r.l. in orodje za pripravo testnih ploščic

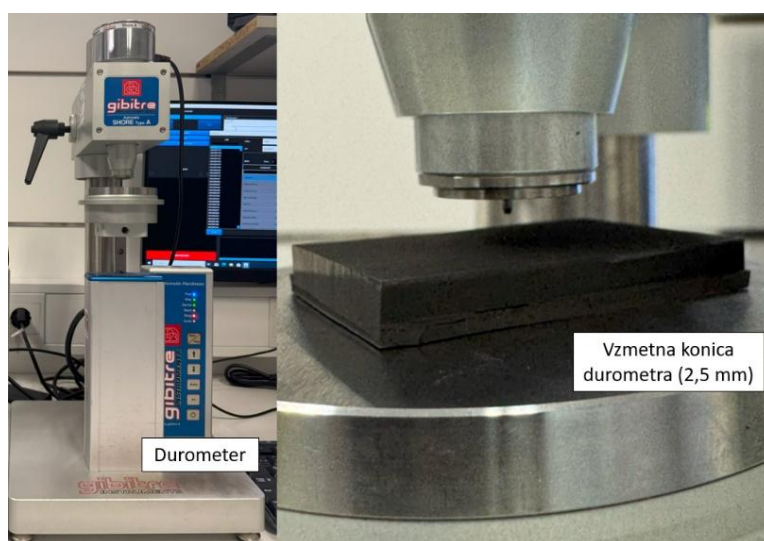
### 3.5 Mehanska testiranja

#### 3.5.1 Trdota

Meritve trdote smo opravili po metodi Shore A (izvedba meritev na delu ploščice debeline 6 mm) in standardu ISO 868. Osnovni parametri meritev so bili:

- sila 10 N in
- čas meritve 3 s.

Meritve ShA trdote smo izvedli na napravi proizvajalca Gibitre instruments S.r.l. (slika 36). Za vsak vzorec smo izvedli tri paralelne meritve, pri čemer je bila za ustreznost rezultatov dovoljena maksimalna razlika med meritvami 0,5 ShA.



Slika 36: Naprava za merjenje trdote po ShA proizvajalca Gibitre instruments S.r.l.

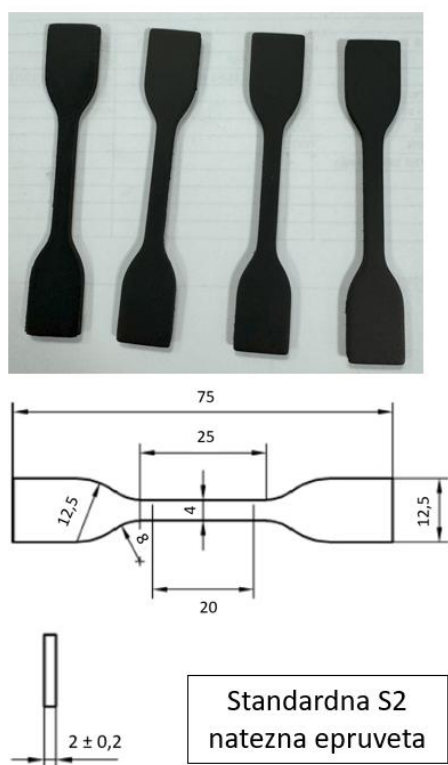
#### 3.5.2 Natezna trdnost

Natezni test smo izvedli z uporabo trgalnega stroja Gibitre instruments S.r.l. po standardni metodi DIN ISO 53504. Iz prej pripravljene plošče smo odrezali štiri standardne 2-milimetrske S2 epruvete, jim izmerili natančno debelino in jih vpeli v trgalni stroj, kjer smo jih pri razmaku čeljusti 20 mm in hitrosti pomika 200 mm/min raztegovali do pretrga.

Pri nateznem testu smo vrednotili:

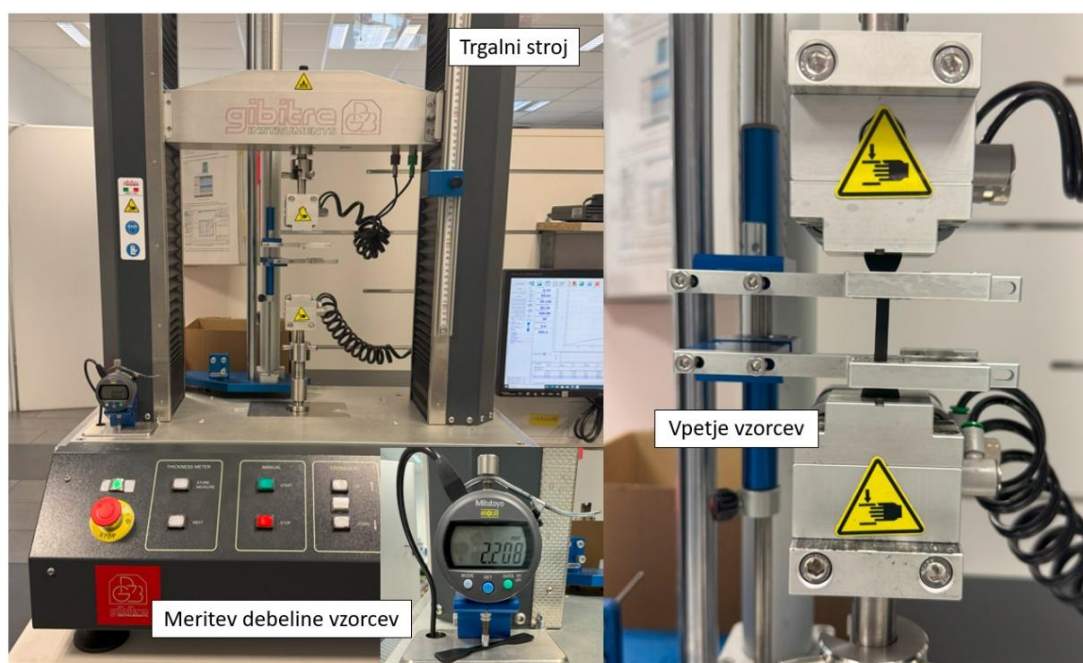
- $\sigma_m$  - natezno trdnost (MPa),
- $\epsilon_{tb}$  - raztezek pri pretrgu (%),
- $\sigma_1$  - napetost pri 50% raztezk (MPa) in
- $\sigma_2$  - napetost pri 100% raztezk (MPa).

Na sliki 37 je prikazana priprava S2 standardne epruvete s pomočjo namenskega sekalnika Gibitre.



Slika 37: Priprava S2 epruvete na namenskem sekalniku Gibitre [48]

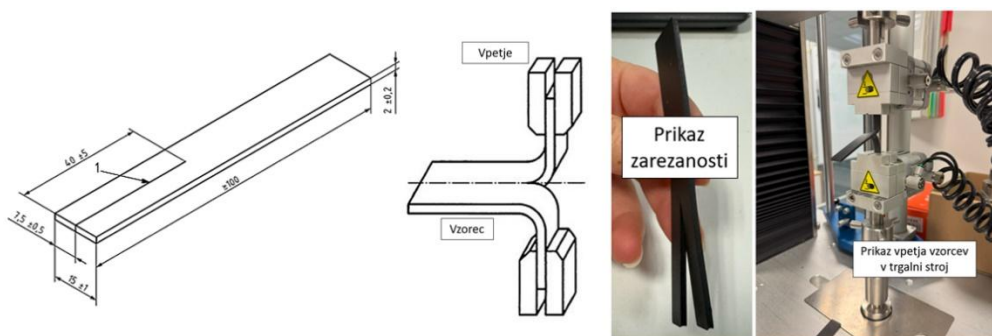
Slika 38 prikazuje trgalni stroj, princip merjenja debeline vzorca z merilno urico (na sredini vzorca oz. na področju meritve) in vpetje S2 epruvete med čeljusti.



Slika 38: Trgalni stroj Gibitre instruments S.r.l. z vpetjem S2 epruvete in meritev debeline vzorca

### 3.5.3 Odpornost na zatrgovanje

Odpornost na zatrgovanje smo izvedli na trgalnem stroju Gibitre instruments S.r.l po standardu ISO 34, metoda 1 in vzorec A. Ob uporabi namenskega sekalnika Gibitre smo iz 2 mm dela vulkanizirane plošče izrezali 3 vzorce z zarezi (slika 39), ki smo jim na vrhu zareze izmerili debelino.



Slika 39: Priprava vzorcev in vpetje za meritve odpornosti na zatrgovanje [49]

Pri trgalnem stroju smo nastavili razmak med čeljustmi 20 mm in hitrost pomika čeljusti 200 mm/min. Pri merjenju odpornosti na zatrgovanje smo vrednotili silo, potrebno za nadaljevanje rasti zareze, izraženo v N/mm glede na debelino vzorca.

### 3.5.4 Trajna tlačna deformacija

Meritve tlačne deformacije smo izvedli s pomočjo namenskega sekalnika Gibitre, merilne urice, stiskalnega orodja in temperirnih peči Binder. Uporabili smo standardno metodo po ISO 815, metoda B in vzorec B.

Odrezali smo tri paralelne vzorce dimenzij 15 x 10 x 6 mm in jim izmerili debelino z merilno urico. Na spodnji del stiskalnega kalupa smo v naslednjem koraku nanесли smukec za preprečevanje sprijemanja vzorcev s površino pri povišani temperaturi. Z uporabo distančnika smo vzorce stisnili za 25 % povprečne vrednosti debelin vzorcev. Zaradi fine regulacije smo v večini primerov uporabili tudi dodatno aluminijasto folijo.

Parametri meritev trajne tlačne deformacije so bili:

- 25% kompresija vzorcev,
- čas segrevanja 22 ur,
- temperatura segrevanja 70 °C,
- čas hlajenja kalupa pred odprtjem 2 uri (metoda B) in
- izvedba meritev po 30 minutah po odprtju kalupa.

Pri meritvah smo prek razlik v debelinah vzorcev pred in po izvedbi testiranj določili odstotne vrednosti trajnih tlačnih deformacij.

Slika 40 prikazuje nanos smukca in vpetje vzorcev v stiskalni kalup.



Slika 40: Nanos smukca in vpetje vzorcev za izvedbo DVR meritev

### 3.5.5 Abrazija

Meritve lastnosti abrazivne odpornosti smo izvedli po standardu ISO 4649, ob uporabi brusilnega stroja TIRA, ki je prikazan na sliki 41.



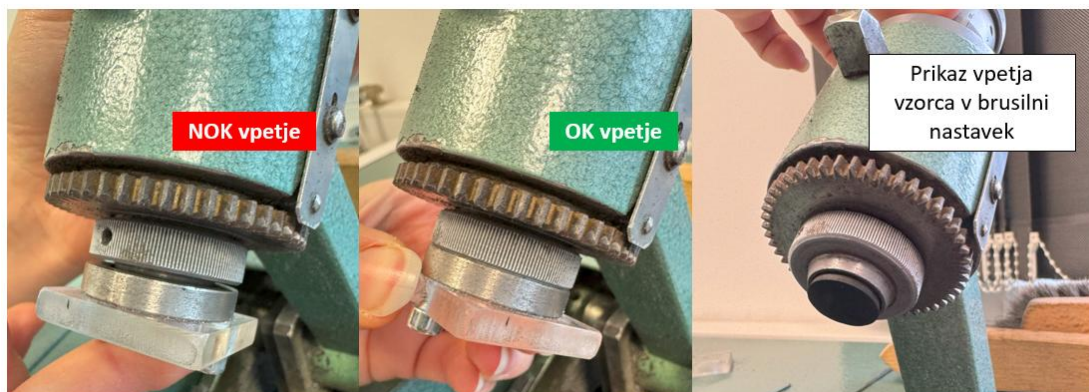
Slika 41: Brusilni in polirni stroj TIRA

Ob uporabi vrtalnika Bosch PBD 40 in posebnega svedra smo iz 6 mm debelega sredinskega dela vulkaniziranega vzorca pripravili štiri paralelke vzorcev s premerom 16 mm. Vzorce smo ustrezno oštevilčili in jim izmerili začetno maso. Osnovna priprava vzorcev je prikazana na sliki 42.



Slika 42: Priprava vzorcev za meritve abrazivne odpornosti

Po standardu smo vzorec vpeli v vstavek brusilnega stroja na debelino oz. z odmikom vzorca 2 mm. Postopek nastavljanja odmika vzorca s pomočjo obročev in njihovega naleganja je prikazan na sliki 43.



Slika 43: Nastavljanje odmika vzorca v vpetju brusilnega stroja

Osnovni parametri testa abrazivne odpornosti so bili:

- hitrost vrtenja brusilnega koluta 40 obratov/min,
- horizontalni premik roke vpetja vzorca 4,2 mm/obrat cilindra in
- omejitev 84 obratov brusilnega koluta (vzorec prepotuje razdaljo 40 m).

Pri testu abrazivne odpornosti smo vrednotili:

- $\Delta m$  - sprememba mase zaradi abrazije (g) in
- $\Delta V$  - sprememba volumna zaradi abrazije ( $\text{mm}^3$ ).

### 3.5.6 Odbojna elastičnost

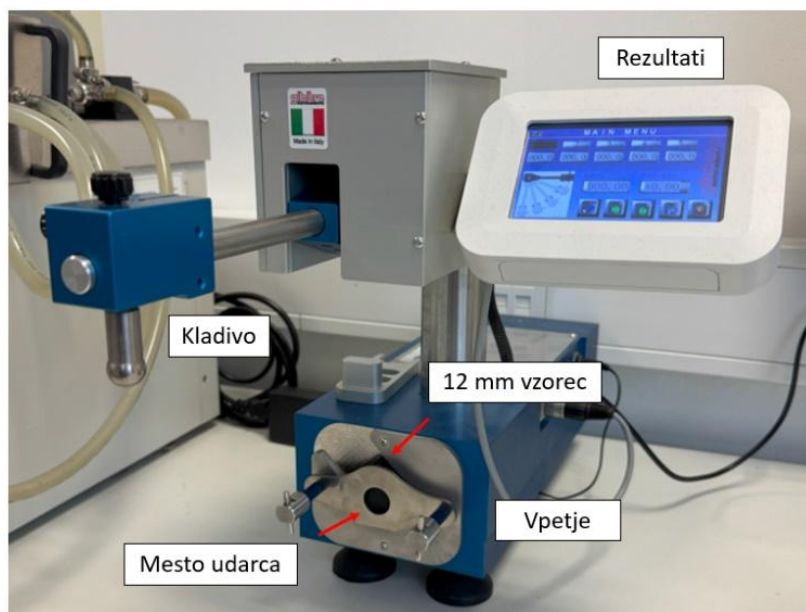
Meritve odbojne elastičnosti smo izvedli na podlagi standarda ISO 4662, z merilno napravo Gibitre s.r.l., ki je prikazana na sliki 44.

V napravo smo skupaj vpeli dva vzorca debeline 6 mm (sredinski del vulkanizirane plošče), tako da smo imeli na koncu vzorec skupne debeline 12 mm.

Meritve smo izvedli z enostavnim spustom kladiva z začetne višine in merjenjem višine povratnega odboja. Osnovni parametri meritve so bili:

- premer kladiva 12,45 mm,
- debelina vzorca 12 mm in
- masa kladiva 250 g.

Za umerjanje naprave smo najprej izvedli tri paralelne meritve, nato pa še pet dejanskih meritev, iz katerih smo izračunali povprečno vrednost rezultatov.



Slika 44: Merilna naprava Gibitre s.r.l. za določanje odbojne elastičnosti

Odbojno elastičnost smo izračunali kot odstotno vrednost odboja po enačbi 4:

$$\text{Odboj} = \frac{h}{H} \cdot 100 \quad (4),$$

pri čemer je:

- $h$  - višina odboja (m) in
- $H$  - začetna višina kladiva (m).

### 3.6 Klimatske izpostave in ozonsko staranje

#### 3.6.1 Temperaturno staranje

Temperaturna staranja laboratorijskih zmesi smo izvajali na podlagi standarda ISO 188, v temperirnih pečeh Binder.

Vulkanizirane testne plošče, pripravljene v laboratorijski stiskalnici, smo po 16-urni stabilizaciji razrezali. Pri načrtovanju zgolj nateznih testov in meritev trdote smo odrezali in uporabili četrtino plošče, kadar smo izvajali še meritve odpornosti na zatrgovanje, pa smo odrezali polovico plošče.

Pri staranju smo uporabili več različnih pogojev:

- 1008 ur pri 70 °C (42 dni, po standardu ISO 188),
- 336 ur pri 85 °C (14 dni, primerjalno staranje z upoštevanjem Arrheniusove enačbe) in
- 168 ur pri 90 °C (7 dni, pospešeno staranje z upoštevanjem Arrheniusove enačbe).

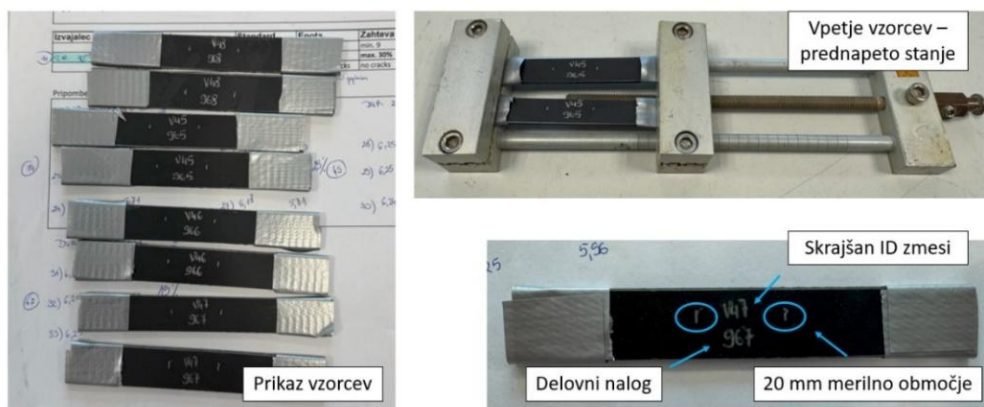
Po pretečenem času smo vzorce pripravili in izvedli meritve nateznih lastnosti, trdote in odpornosti na zatrgovanje po predhodno opisanih metodah.

Pri temperaturnem staranju smo vrednotili:

- trdoto materiala (ShA),
- natezno trdnost (MPa),
- raztezek pri pretrgu (%),
- spremembo trdote materiala (ShA),
- spremembo natezne trdnosti (%) in
- spremembo raztezka pri pretrgu (%).

### 3.6.2 Ozonsko staranje

Meritve ozonske odpornosti smo izvedli v ozonski komori Gibitre instruments S.r.l., po standardu ISO 1431, vzorec 1 in metoda A. Iz vulkaniziranega vzorca smo izrezali po dve paralelki dimenzij 100 x 15 x 2 mm. Vsak vzorec smo pred vpetjem označili z identom zmesi, zadnjimi številkami delovnega naloga in oznako merilnega območja širine 20 mm. Zaradi učinkovitejšega oprijema in preprečitve zlepljenja na čeljusti prednapetja smo robove vsakega vzorca dodatno oblepili z lepilnim trakom. Izvedba meritev je bila sestavljena iz prednapetja in dejanske izpostave vzorcev v komori. V prvem koraku smo vzorce prednapeli za 72 ur z 20-odstotno stopnjo prednapetja v sredinskem delu (4 mm). Priprava vzorcev za prednapetje je prikazana na sliki 45.



*Slika 45: Priprava vzorcev pred testom ozonske izpostave*

Po pretečenem času prednapetja smo vzorce postavili v predpripravljeno ozonsko komoro (potrebna stabilizacija UV) z naslednjimi parametri:

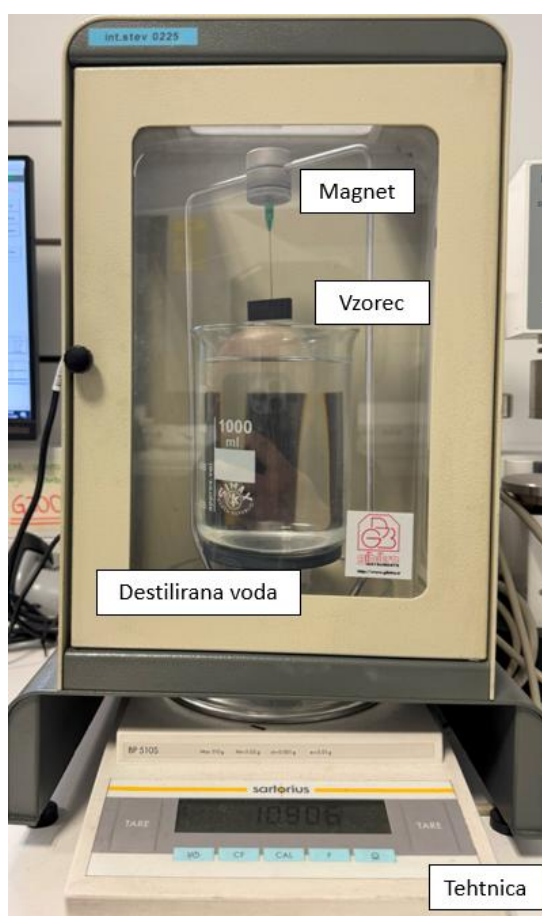
- čas izpostave 48 ur,
- temperatura 40 °C,
- vlažnost 55 % in
- vsebnost ozona 50 pphm.

Po končanem testiranju ozonske izpostave smo vizualno ocenili poškodbe površine (razpokanost - ja/ne).

### 3.7 Reološka testiranja

#### 3.7.1 Gostota

Meritve gostote zmesi smo opravili z merilno napravo Gibitre instruments S.r.l. (slika 46), po potopni metodi A standarda ISO 1183-1 A. V čašo smo natočili 1 liter destilirane vode, jo položili na tehtnico ter tarirali. Nato smo iz sredinskega dela pripravljene testne plošče izrezali po dva vzorca dimenzij 30 x 10 x 6 mm. Vzorca smo prebodli z iglo, ki je prek magneta vpeta v merilno napravo, in izvedli po dve paralelni meritvi. Gostoto smo izrazili v enotah  $\text{g/cm}^3$  kot povprečje obeh meritev.



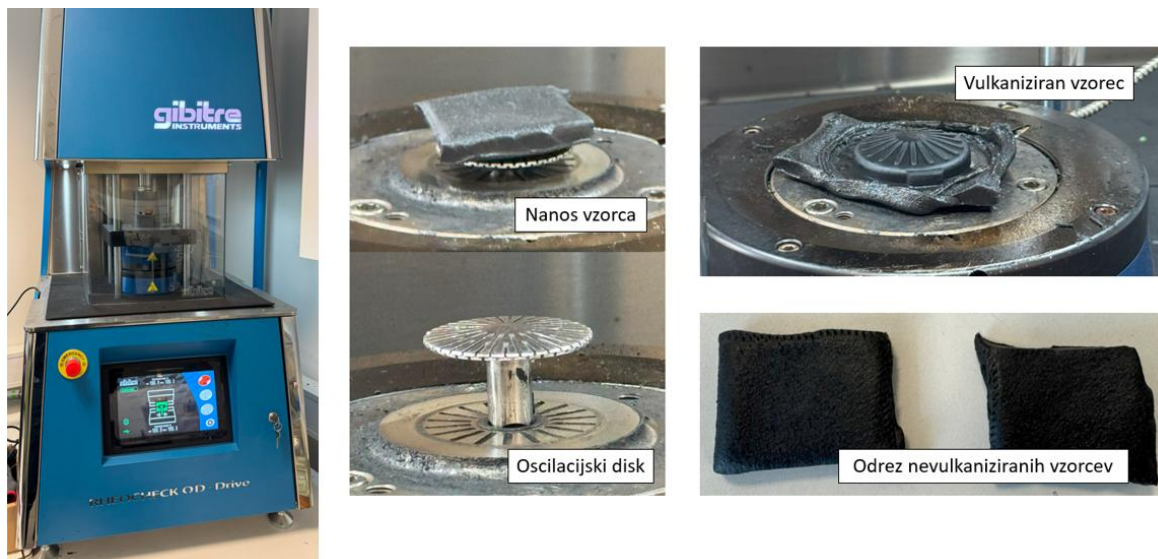
Slika 46: Prikaz merilne naprave za določanje gostote Gibitre instruments S.r.l.

#### 3.7.2 Lastnosti zamreženja

Lastnosti zamreženja smo izmerili na oscilacijskem reometru Gibitre s.r.l. (slika 47), po standardu BS ISO 06502-2, pri čemer smo vzorce vulkanizirali 6 minut pri 180 °C. Za meritve smo pripravili dva vzorca dimenzij 4 x 4 cm, iz nevulkanizirane zmesi. Prvi vzorec smo uporabili za doseganje ustrezne obratovalne temperature reometra, drugega pa smo v 10 sekundah po končani prvi vulkanizaciji (minimalni padec temperature reometra) vstavili za dejansko meritev.

Pri meritvah lastnosti zamreženja smo vrednotili:

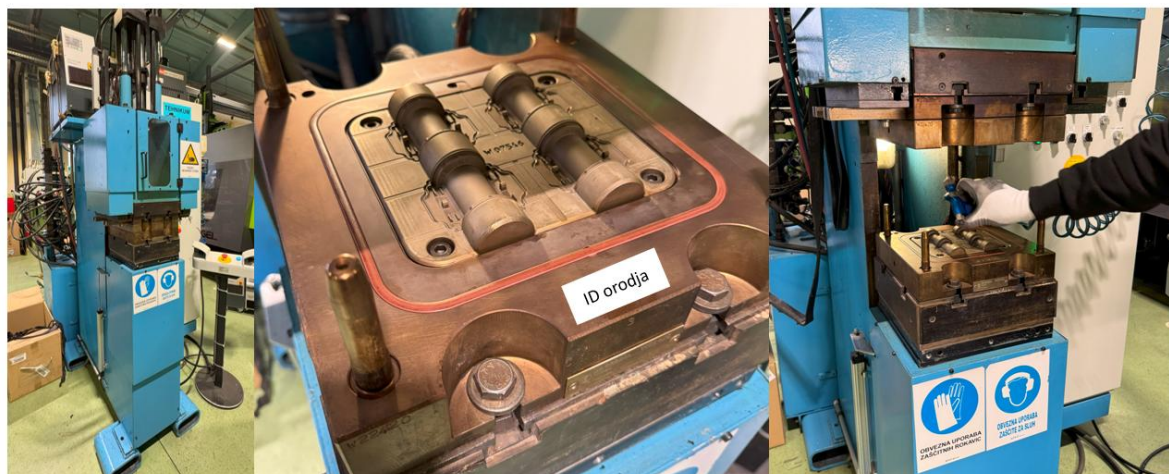
- $t_{10}$  - čas doseganja 10 % vulkanizacije (min),
- $t_{90}$  - čas doseganja 90 % vulkanizacije (min),
- $ML$  - minimalne vrednosti izmerjenega navora (dNm) in
- $MH$  - maksimalne vrednosti izmerjenega navora (dNm).



Slika 47: Oscilacijski reometer Gibitre s.r.l. in vzorec pred/po procesu vulkanizacije

### 3.8 Brizganje izdelka iz NR/EPDM zmesi

Izdelek smo nabrizgali na brizgalnem stroju LWB30 z zapiralno silo 30 t. Uporabili smo 2 + 2 prototipno orodje (slika 48). Gumena puša je imela za povečanje strukturne togosti vstavljeno kovino s prednanesenim lepilom, na kateri smo po vulkanizaciji preverili kakovost spoja. Čas vulkanizacije se je prilagodil glede na lastnosti zmesi, kjer smo opazovali stanje »pečenosti« kosov iz orodja (uporaba kovine brez nanesenega lepila). Parametri brizganja (nastavna kartica stroja) so navedeni v prilogi 6.



Slika 48: Brizgalni stroj LWB30, 2 + 2 prototipno orodje

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Rezultati mehanskih in reoloških testiranj

Tabela 9 prikazuje rezultate mehanskih testov referenčnih zmesi z odstranitvijo ohranjeval. Pri popolni odstranitvi opazimo višjo stopnjo vulkanizacije in povišano trdoto v primerjavi z osnovno zmesjo oz. referenco. Z odstranitvijo ohranjeval in povečanjem trdote se znižujeta raztezek pri pretrgu in vrednost trajne tlačne deformacije. Pojav pripisujemo lastnostim uporabljenih antioksidantov, ki poleg svoje osnovne funkcije zavirajo degradacijo elastomerov že med procesom mešanja ter povečujejo interakcije med polnilom in elastomerom. Voski v sistemu delujejo tudi kot lubrikanti in izboljšujejo tečenje materialov. Z njihovo odstranitvijo se zmanjša relativni delež termoplastičnih materialov (v primerjavi z elastičnimi kavčuki) in delež dvojnih vezi, ki so v voskih prav tako lahko potencialno prisotne, kar privede do celokupnega znižanja DVR vrednosti.

*Tabela 9: Mehanske lastnosti referenčnih zmesi*

| Zmes                 | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | Odpornost na zatrgovanje [N/mm] | DVR [%] |
|----------------------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------------|---------|
| Referenca            | 62,57        | 19,92                 | 462,18                   | 3,22              | 12,35                           | 29,00   |
| Brez voskov          | 62,53        | 20,70                 | 448,40                   | 3,63              | 12,76                           | 24,80   |
| Brez antioksidantov  | 70,20        | 18,46                 | 325,14                   | 4,61              | 11,43                           | 23,60   |
| Brez vseh ohranjeval | 71,35        | 19,62                 | 307,18                   | 5,57              | 10,63                           | 18,60   |

V tabeli 10 so prikazane meritve oscilacijskega reometra, ki potrjujejo slabše lastnosti tečenja zmesi (višanje vrednosti ML) in višanje stopnje zamreženja (višje vrednosti MH) z odstranitvijo ohranjeval. Rezultati prikazujejo, da vulkanizacija poteka počasneje - v primeru odstranitve antioksidantov za 19,62 % in v primeru popolne odstranitve ohranjeval za 22,78 %. Omenjeno se sklada s teorijo, kjer odstranitev antioksidantov (PPD) zmanjša bazičnost okolja, zaradi česar se znižuje hitrost žveplene vulkanizacije.

*Tabela 10: Lastnosti zamreženja referenčnih zmesi*

| Zmes                 | ML [dNm] | MH [dNm] | t10 [min] | t90 [min] |
|----------------------|----------|----------|-----------|-----------|
| Referenca            | 8,06     | 75,97    | 1,12      | 1,58      |
| Brez voskov          | 9,61     | 79,06    | 1,13      | 1,59      |
| Brez antioksidantov  | 10,74    | 87,73    | 1,30      | 1,89      |
| Brez vseh ohranjeval | 12,49    | 93,02    | 1,33      | 1,94      |

V prvem koraku eksperimentalnega dela smo določili EPDM material, na podlagi katerega smo razvili NR/EPDM zmes. Tabela 11 prikazuje različna razmerja deležev etilena, Mooneyjeve viskoznosti in ENB diena v uporabljenih EPDM materialih.

*Tabela 11: Primerjava lastnosti različnih EPDM materialov*

| Zmes | Parameter             | Delež etilena [utežni %] | Mooneyjeva viskoznost [MU] | Delež ENB [utežni %] |
|------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|
| 1    | Visok delež etilena   | $\geq 70$                | 20–45                      | 4,5–5                |
| 2    | Srednji delež etilena | 50–60                    | 20–45                      | 4,5–5                |
| 3    | Nizek delež etilena   | $\geq 50$                | 20–45                      | 4,5–5                |
| 4    | Visoka viskoznost     | 45–60                    | $> 80$                     | 4–6                  |
| 5    | Nizka viskoznost      | 45–60                    | $< 30$                     | 4–6                  |
| 6    | Visok delež ENB       | 50–70                    | 50–55                      | $> 10$               |
| 7    | Nizek delež ENB       | 50–70                    | 50–55                      | $< 5$                |

Tabela 12 prikazuje rezultate mehanskih lastnosti zmesi iz različnih uporabljenih EPDM kavčukov.

*Tabela 12: Mehanske lastnosti zmesi iz različnih EPDM kavčukov*

| Vrsta EPDM | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | Zatrgovanje [N/mm] | DVR [%] |
|------------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|---------|
| 1          | 77,23        | 15,10                 | 287,89                   | 5,86              | 3,80               | 50,50   |
| 2          | 71,98        | 10,65                 | 190,35                   | 5,28              | 2,35               | 25,20   |
| 3          | 72,20        | 10,14                 | 168,03                   | 5,91              | 1,84               | 25,20   |
| 4          | 72,27        | 11,80                 | 202,88                   | 5,58              | 2,89               | 24,50   |
| 5          | 70,40        | 9,95                  | 158,08                   | 6,05              | 2,13               | 21,50   |
| 6          | 71,70        | 12,69                 | 209,64                   | 5,83              | 2,95               | 23,10   |
| 7          | 74,73        | 14,97                 | 276,37                   | 6,03              | 4,48               | 36,70   |

Višja vsebnost etilena v teoriji zaradi višje strukturne urejenosti molekul povzroča večjo nagnjenost materiala h kristalizaciji, kar vodi v zmanjšano elastičnost in prožnost materiala. Obratno sorazmeren je vpliv propilena, ki ob povišanih vrednostih občutneje zmanjšuje ozonsko in termično stabilnost končnega materiala. Pri višjem deležu ENB smo zaradi prisotnosti večjega števila dvojnih vezi pričakovali povišane hitrosti vulkanizacije in lastnosti, podobnejše NR kavčukom. Pri povišani viskoznosti smo teoretično predvidevali doprinose izboljšane disperzije komponent in posledično enakomernejši proces vulkanizacije. Zaradi gostejše in bolj urejene mreže smo pri EPDM kavčuku z višjo viskoznostjo pričakovali nižje vrednosti trajnih tlačnih deformacij.

Zaradi opaženih neskladij s teoretičnimi predvidevanji (višji delež etilena je bil potrjen s povišano trdoto, a ovržen z vrednostjo raztezka pri pretrgu; višji delež ENB bi moral pokazati lastnosti, podobnejše NR, nižje module ter višje raztezke pri pretrgu) smo se pri tem koraku osredotočili na definiranje maksimalne kompatibilnosti izbranih kavčukov. Opazovali smo kritični lastnosti natezne trdnosti in raztezka pri pretrgu. Na

podlagi rezultatov smo ugotovili najboljšo ustreznost in kompatibilnost EPDM materiala z visokim deležem etilena ali nizkim deležem ENB. Materiala imata celokupno gledano podoben delež etilena (ID 014989 70 % in ID 011583 66 %) in podoben delež ENB (ID 014989 5 % in ID 011583 4,6 %). Glede na vhodne podatke se najbolj razlikujeta v vrednosti Mooneyjeve viskoznosti (ID 014989 25 MU in ID 011583 55 MU).

Za potrditev materiala za nadaljevanje razvoja zmesi smo uporabili rezultate trajne tlačne deformacije in odpornosti na zatrgovanje. EPDM material z nižjo vsebnostjo ENB (za 0,4 %), nižjo vsebnostjo etilena (za 4 %) in 2,2-krat višjo Mooneyjevo viskoznostjo je rezultiral v 27,33 % nižji DVR vrednosti (višja stopnja zamreženja) in v 17,89 % višji vrednosti odpornosti na zatrgovanje, kar ponovno pripisujemo višji stopnji zamreženja in povečani mehanski trdnosti zmesi.

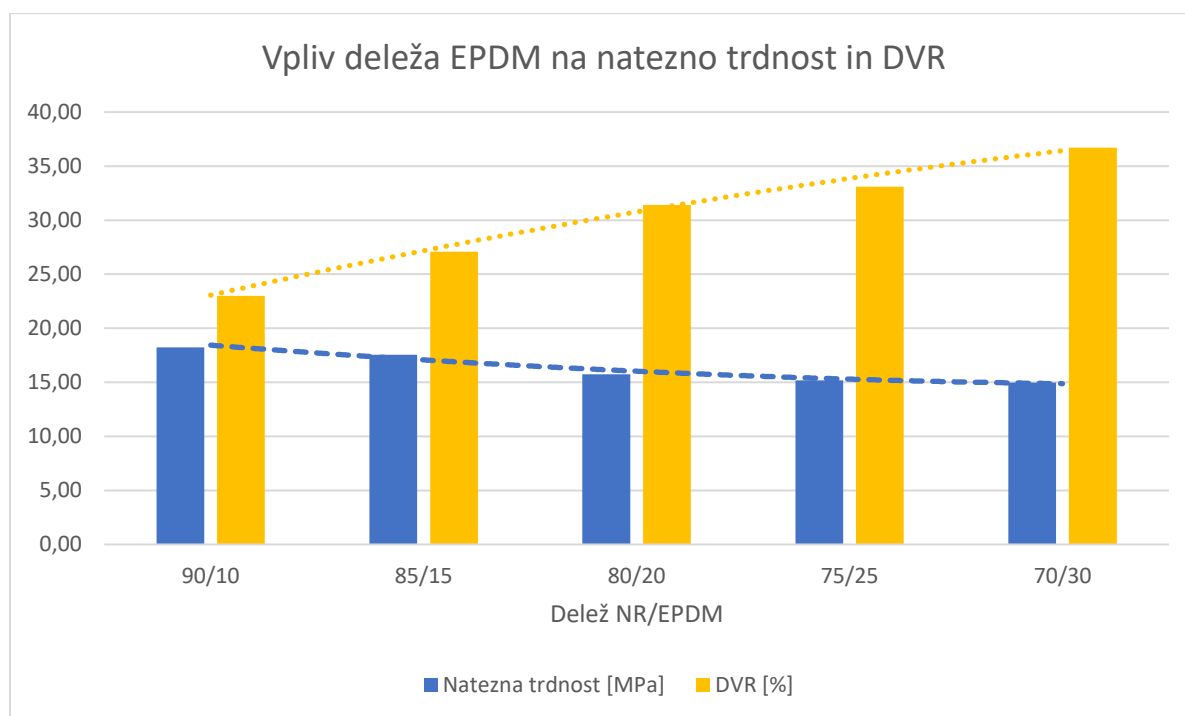
Pomemben vpliv viskoznosti potrjujejo tudi rezultati oscilacijskega reometra (tabela 13). Pri podobnih t10 in t90 časih so vrednosti ML in MH bolj viskoznega EPDM materiala za 15,84 % (t10) in 6,72 % (t90) višje. Pojav pripisujemo učinkovitejši in enakomernejši vulkanizaciji zaradi izboljšanega mešanja pri višji viskoznosti materiala (učinkovitejša disperzija komponent). Po drugi strani predvidevamo tudi vpliv povečane mehanske trdnosti in zmanjšane prožnosti zaradi večje notranje urejenosti polimernih verig pod kompresijsko obremenitvijo v primeru bolj viskoznega materiala, kar načeloma izboljša DVR vrednosti in potrdi izmerjene rezultate.

*Tabela 13: Potrditev izbire EPDM materiala z oscilacijskim reometrom*

| Vrsta EPDM | ML [dNm] | MH [dNm] | t10 [min] | t90 [min] |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|
| 1          | 11,24    | 85,68    | 1,39      | 1,97      |
| 7          | 13,02    | 91,43    | 1,31      | 1,94      |

Na podlagi rezultatov smo določili, da je za našo aplikacijo najustreznejši material z nižjim deležem ENB (4,6 %), viskoznostjo 55 MU in deležem etilena 66 %. Visoka vrednost trdote (74,73 ShA) na tej točki ni predstavljala omejitve, saj jo lahko naknadno prilagajamo s spreminjanjem tipa in stopnje polnitve ter z optimizacijo deleža uporabljenega EPDM kavčuka.

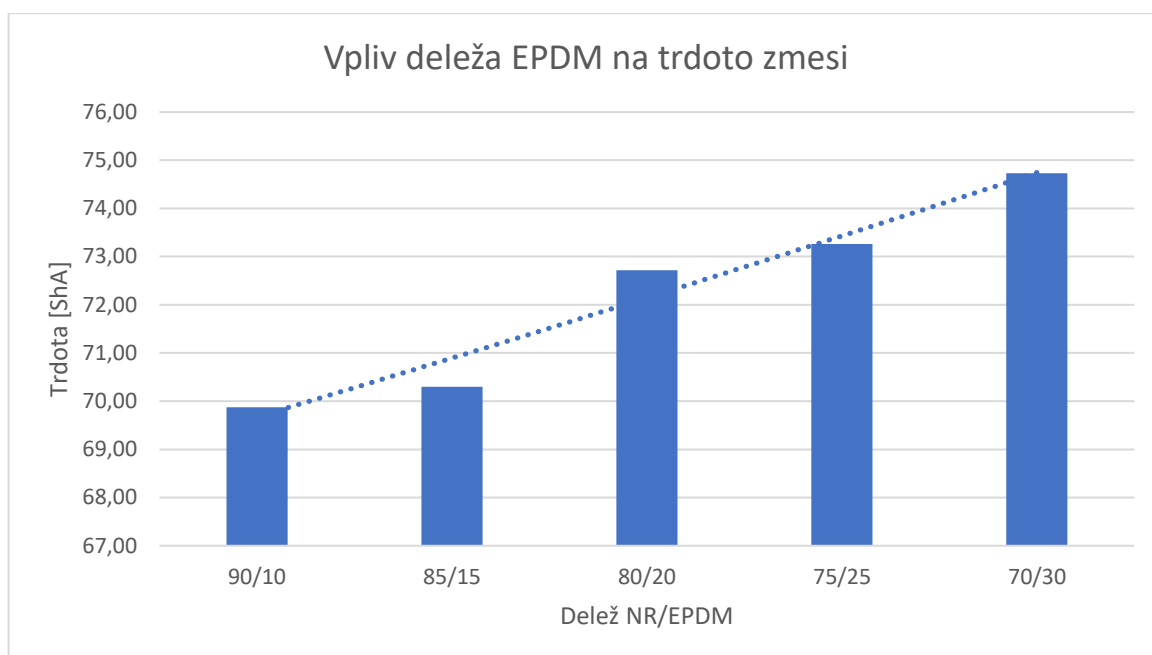
V koraku določevanja deleža izbranega EPDM materiala smo analizirali vpliv različnih deležev EPDM (10 % do 30 %) materiala na mehanske lastnosti in ozonsko odpornost. Na podlagi dobljenih rezultatov je na sliki 49 prikazana povezava med natezno trdnostjo in trajno tlačno deformacijo.



Slika 49: Vpliv deleža EPDM na natezno trdnost in DVR

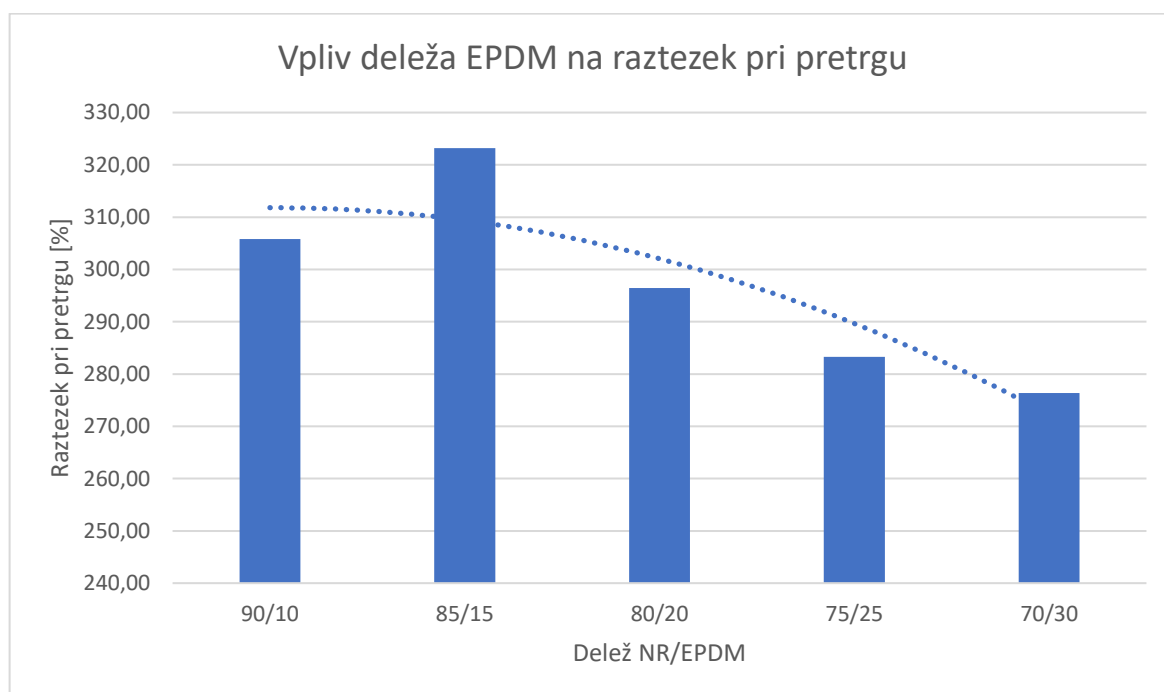
Z naraščanjem deleža EPDM se vrednosti natezne trdnosti zmanjšujejo. Ta pojav pripisujemo prisotnosti krajših kemijskih verig EPDM kavčukov in njegovi večji stopnji amorfnosti, v primerjavi z NR, ki ima višje lokalne stopnje kristaliničnosti. Hkrati predvidevamo, da prihaja do zmanjšanja inducirane kristalizacije NR. Po drugi strani z višanjem deleža EPDM komponente negativno naraščajo vrednosti trajne tlačne deformacije. Pojav kljub večji amorfnosti EPDM (kar sicer pozitivno vpliva na DVR) pripišemo nižji stopnji zamreženja EPDM kavčuka zaradi manjšega števila prostih mest za vezavo (višja nasičenost EPDM v primerjavi z NR kavčukom). Glede na osnovne vrednosti čistega NR (natezna trdnost 19,92 MPa in DVR 29,00 %) se s 30-odstotnim deležem EPDM natezna trdnost zniža za kar 24,83 % in DVR vrednost zviša za 26,55 %.

Slika 50 prikazuje vpliv deleža EPDM komponente na trdoto dobljene zmesi. Trdota kaže jasen in strmo naraščajoč trend z višanjem vsebnosti EPDM komponente. Z večjim vnosom krajših vezi v sistem se zmanjšuje elastičnost in povečuje togost materiala. Glede na trdoto izhodiščne NR zmesi (62,57 ShA) z 10-odstotnim dodatkom EPDM kavčuka trdota naraste že za 11,68 %, pri 30-odstotnem deležu EPDM kavčuka pa za kar 19,45 %.



Slika 50: Vpliv deleža EPDM na trdoto zmesi

V povezavi z naraščajočo trdoto opazimo iz istih razlogov obratno sorazmeren in padajoč trend raztezka pri pretrgu (slika 51). Glede na osnovno vrednost raztezka pri pretrgu čistega NR (462,18 %) se vrednost z 10-odstotnim deležem EPDM zmanjša že za 33,83 %, pri 30-odstotnem deležu pa za kar 40,20 %.



Slika 51: Vpliv deleža EPDM na raztezek pri pretrgu

Glede na dobljene rezultate smo sklepali, da moramo izbrati zmes z minimalnim deležem EPDM, ki bo imela na podlagi predstavljenih podatkov optimalne vrednosti trdote, raztezka pri pretrgu, natezne trdnosti in trajne tlačne deformacije. Hkrati pa je

morala izbrana zmes uspešno prestati teste ozonske izpostave. Slika 52 prikazuje rezultate ozonskega testa, kjer je razvidno, da je minimalna vsebnost EPDM komponente v zmesih, ki še učinkovito prepreči ozonsko razpokanje, 25 %.



Slika 52: Rezultati ozonskega testa - določitev minimalnega deleža EPDM

Po izboru EPDM materiala in njegovega deleža smo preverili tudi temperaturne spremembe mehanskih lastnosti v odvisnosti od deleža EPDM po 336-urnem staranju materiala pri 85 °C. Rezultati so prikazani v tabeli 14.

Tabela 14: Mehanske lastnosti NR/EPDM zmesi po 336-urnem staranju pri 85 °C

| Zmes po 336 h pri 85 °C             | Trdota [ShA] | $\Delta$ Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | $\Delta$ Natezna trdnost [%] | Raztezek pri pretrgu [%] | $\Delta$ Raztezek pri pretrgu [%] |
|-------------------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Referenca NR (brez vseh ohranjeval) | 75,13        | 3,78                  | 14,00                 | -28,64                       | 167,64                   | -45,43                            |
| 90/10                               | 74,83        | 4,95                  | 10,24                 | -43,90                       | 129,37                   | -57,70                            |
| 85/15                               | 75,40        | 5,10                  | 10,36                 | -40,96                       | 133,45                   | -58,71                            |
| 80/20                               | 76,85        | 4,13                  | 10,68                 | -32,16                       | 130,34                   | -56,04                            |
| 75/25                               | 77,57        | 4,31                  | 11,27                 | -25,80                       | 131,07                   | -53,73                            |
| 70/30                               | 78,27        | 3,53                  | 10,79                 | -27,91                       | 127,49                   | -53,87                            |

Glede na rezultate opazimo naraščajoče vrednosti trdote in trend zmanjševanja spremembe trdote z višanjem deleža EPDM. Pojav lahko povežemo s predhodno ugotovitvijo o splošnem povečanju trdote z višanjem deleža EPDM, kjer se tudi trdota po staranju pri višjih EPDM deležih spremeni v manjšem obsegu. Po predhodni ugotovitvi zmanjšanja natezne trdnosti in raztezka pri pretrgu z višanjem deleža EPDM pri nestaranem materialu opazimo po staranju še nižje vrednosti nateznih trdnosti in raztezkov pri pretrgu, ki se z naraščajočim deležem EPDM znižujejo v manjši meri, podobno kot trdota. Celostno gledano opazimo pozitivni doprinos višjega deleža EPDM na procentualno manjše poslabšanje trdote, natezne trdnosti in raztezka pri pretrgu, čeprav so vrednosti v osnovi pri trdoti višje in pri natezni trdnosti in raztezu pri pretrgu nižje. Pri staranih materialih se, gledano na njihove nestarane referenčne

vrednosti, trdota spremeni med 10- in 30-odstotnim deležem EPDM za 28,62 % manj, natezna trdnost za 36,44 % manj in raztezek pri pretrgu za 6,63 % manj.

V tabeli 15 so za potrditev ustreznosti zmesi prikazane zahteve za mehanske lastnosti starih materialov.

*Tabela 15: Zahteve mehanskih lastnosti materialov po staranju*

| Lastnost                      | Enota | Zahteva   |
|-------------------------------|-------|-----------|
| Trdota                        | ShA   | /         |
| $\Delta$ trdota               | ShA   | -2/14     |
| Natezna trdnost               | MPa   | min. 14   |
| $\Delta$ Natezna trdnost      | %     | $\leq 30$ |
| Raztezek pri pretrgu          | %     | min. 200  |
| $\Delta$ Raztezek pri pretrgu | %     | $\leq 50$ |

Na podlagi rezultatov smo potrdili, da smo pri izbranem 25-odstotnem deležu EPDM še zmeraj znotraj dovoljenega območja spremembe trdote in natezne trdnosti, medtem ko pri relativni spremembi raztezka pri pretrgu presegamo dovoljeno območje za 7,46 %. Prav tako dejanske vrednosti pri minimalni meji natezne trdnosti in raztezka pri pretrgu zahtevam več ne ustrezajo. Natezna trdnost je za 19,48 % in raztezek pri pretrgu za 34,47 % pod zahtevano vrednostjo. Čeprav vmesni rezultati različnih EPDM deležev po staranju ne ustrezajo standardu, smo se odločili za nadaljevanje z zmesjo 25 % EPDM. Pri tej odločitvi smo upoštevali, da bo v nadaljevanju ob optimizaciji polnitve mogoče doseči oziroma se dobro približati višjim vrednostim nateznih trdnosti in raztezka pri pretrgu ob ustreznih razlikah pred in po staranju.

Na tem mestu smo imeli že definirano EPDM komponento in njen 25-odstotni delež. Zaradi predvidene uporabe materiala pri gumenih pušah, kjer sta dve izmed najpomembnejših lastnosti trdota in modul (pri 100-odstotnem raztezu), je bil naslednji korak v razvoju zmesi prilagoditev trdote. Trenutna zmes ima namreč trdoto 73,26 ShA, referenčna NR zmes ima trdoto 62,57 ShA, ciljna vrednost trdote pa je  $60 \pm 3$  ShA.

Glede na izkušnje in »po pravilu palca« velja za korekcije trdote:

- odstranitev 1 phr saj N550 ali N330 zmanjša trdoto za 0,5 ShA,
- odstranitev 1 phr saj N772 zmanjša trdoto za 0,35 ShA in
- odstranitev 1 phr saj N990 zmanjša trdoto za 0,15 ShA.

Optimizacije in preverjanja vpliva polnitve smo se lotili v sistematičnem zaporedju. V prvem koraku smo zmanjšali vsebnost saj N550 z 59 na 29 phr (po pravilu palca smo predvideli znižanje trdote s 75 na 60 ShA). V drugem koraku smo zamenjali saje N550 s sajami N330, kjer smo zaradi 10 % višje aktivnosti saj N330 polnitev dodatno zmanjšali na 26 phr. Tabela 16 prikazuje rezultate mehanskih testov formulacij z optimiziranimi polnitvami.

Tabela 16: Korekcija trdote in preverjanje vpliva saj N330 in N550

| Sprememba | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 50 % [MPa] | Modul 100 % [MPa] | Modul 300 % [MPa] | Modul 400 % [MPa] | DVR [%] |
|-----------|--------------|-----------------------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------|
| Saje N550 | 61,30        | 18,53                 | 507,59                   | 1,33             | 2,32              | 8,97              | 13,05             | 38,20   |
| Saje N330 | 61,33        | 20,45                 | 534,82                   | 1,24             | 2,07              | 8,28              | 12,67             | 39,50   |

Glede na rezultate ugotavljamo, da smo trdoto ustrezno korigirali. Ob tem pa smo opazili nenavaden pojav povišanja DVR (z osnovne vrednosti 33,10 % so deformacije narasle za 15,41 % in 19,34 %). Ta pojav se ne ujema s teoretičnimi predvidevanji in predhodnimi rezultati, kjer so nižje vrednosti trdote korelirale z nižjimi vrednostmi trajnih tlačnih deformacij. Teoretično več polnil praviloma rezultira v večjih plastičnih deformacijah, v našem primeru pa se je zgodilo ravno nasprotno. Pri manjši vsebnosti polnil so bile trajne deformacije večje. Pojav lahko razložimo s tem, da se ob manjšem dodatku saj zviša relativni delež delno nezamreženega EPDM kavčuka, kjer ima višji in nezreagirani polimerni delež negativen vpliv na povišanje DVR vrednosti, kar se sklada s predhodno ugotovitvijo, da vrednosti DVR z vsebnostjo EPDM komponente naraščajo.

V zadnji fazi razvoja smo se osredotočili na korekcijo previsokih DVR vrednosti. V tej točki smo predvideli, da bo težko hkrati doseči optimalno trdoto in DVR, zato je bilo treba iskati kompromisne rešitve. Naš cilj je bil čim bolj se približati želenim referenčnim vrednostim (trdota  $60 \pm 3$  ShA in DVR 30 %). Sočasno smo si prizadevali doseči čim boljšo vrednost modula pri 100-odstotnem raztezu (cilj 3 MPa).

Za znižanje previsokih DVR vrednosti smo povečali polnitev in vključili saje z večjimi delci, kar je zmanjšalo relativni delež EPDM. Zaradi podobnih aktivnosti saj N330 in N550 smo se odločili za uporabo saj N772 in N990. Optimizacijo polnitve smo izvedli po principu, ki je prikazan v tabeli 17 (za preračun ojačitve je bilo upoštevano »pravilo palca«).

Tabela 17: Optimizacija polnitve z dodajanjem večjih delcev

| Zmes                | Vrednost [phr]          | Ojačitev |
|---------------------|-------------------------|----------|
| Optimizacija DVR #1 | N772 -> 25 + N990 -> 35 | 14       |
| Optimizacija DVR #2 | N772 -> 35 + N990 -> 15 | 14,5     |
| Optimizacija DVR #3 | N772 -> 20 + N990 -> 50 | 14,5     |
| Optimizacija DVR #4 | N330 -> 15 + N990 -> 45 | 14,25    |

Tabela 18 prikazuje rezultate mehanskih testov z optimiziranimi polnitvami.

Tabela 18: Optimizacija DVR s povečanjem velikosti delcev polnitve

| Sprememba           | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | DVR [%] |
|---------------------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|---------|
| Optimizacija DVR #1 | 63,50        | 14,96                 | 430,04                   | 2,84              | 34,80   |
| Optimizacija DVR #2 | 63,40        | 16,78                 | 464,49                   | 2,74              | 32,80   |
| Optimizacija DVR #3 | 65,00        | 13,96                 | 417,18                   | 3,00              | 31,10   |
| Optimizacija DVR #4 | 64,50        | 14,89                 | 431,06                   | 2,88              | 34,80   |

Na podlagi rezultatov smo kot optimalni kompromis izbrali zmes s številko 2, ki ima najnižjo trdoto, kar je ključno za delovanje gumenih puš. Poleg tega ima najmanj zmanjšane vrednosti raztezka pri pretrgu in natezne trdnosti od predhodnih zmesi. Modula pri 100 % sicer nismo uspeli optimizirati nad ciljno vrednost 3 MPa, vendar je dosežena vrednost 2,74 MPa v kombinaciji z DVR vrednostjo 32,80 % (zahteva maksimalno 30 %) povsem zadovoljiva za aplikacijo. Vpliv velikosti delcev polnila lahko pojasnimo z dejstvom, da manjši delci polnitve izboljšajo mehanske lastnosti zmesi in se tudi lažje dispergirajo v bolj viskoznih komponentah. Večji delci po drugi strani rezultirajo v slabših vrednostih trdote, natezne trdnosti, raztezka pri pretrgu in trajne tlačne deformacije. Zmes s številko 2 je vsebovala najmanjši delež saj N990 (največji delci naše formulacije) in največji delež saj N772 (delci, ki so še vedno dovolj veliki za zmanjšanje relativnega deleža nezreagiranega EPDM), kar se je izkazalo za optimalno izbiro.

Zadnji korak je predstavljal razvoj oz. optimizacijo obstoječega vulkanizacijskega sistema. V prvi fazi smo v literaturi poiskali primere CV, SEV in EV vulkanizacijskih sistemov (aplikacije v dinamičnem okolju). Rezultati (tabela 19) so pokazali največje ujemanje zahtev s SEV vulkanizacijskim sistemom. Trdota je ustrezala zahtevi  $60 \pm 3$  ShA (57,15 ShA), natezna trdnost je presegala zahtevano mejo 16 MPa (19,41 MPa), prav tako je bil raztezek pri pretrgu občutno nad zahtevano mejo 400 % (585,35 %). Zaradi prenizkega zamreženja zmesi je bila DVR vrednost od zahteve previsoka (za 39,00 %) in vrednost modula 100 % od zahteve prenizka (za 38,08 %) [50].

Tabela 19: Izhodišča razvoja ustreznega vulkanizacijskega sistema [50]

| Vulkanizacijski sistem | Trdota [ShA] | Gostota [g/cm <sup>3</sup> ] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | DVR [%] |
|------------------------|--------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|---------|
| CV                     | 64,93        | 1,19                         | 19,75                 | 623,04                   | 1,82              | 51,60   |
| SEV                    | 57,15        | 1,09                         | 19,41                 | 585,35                   | 1,86              | 41,70   |
| EV                     | 54,30        | 1,09                         | 18,46                 | 610,68                   | 1,53              | 44,00   |

Glede na formulacijo vulkanizacijskega sistema smo v naslednji fazi preučili vpliv zvišanja vsebnosti žvepla in dodatka sekundarnih pospeševalcev (TMTD - izjemno hiter pospeševalec, TBzTD - v primerjavi s TMTD malenkost počasnejši pospeševalec). V tabeli 20 je prikazan vpliv hitrih pospeševalcev in spremembe vsebnosti žvepla na mehanske lastnosti in stopnjo zamreženja. Pri tretjem sistemu (večji dodatek žvepla, odstranitev TBBS kot donorja žvepla in dodatek hitrega TMTD sekundarnega pospeševalca) opazimo najvišje vrednosti modula 100 % (2,33 MPa),

ustrezno trdoto (60,33 ShA), najučinkovitejše (MH vrednost 73,12 dNm) in najhitrejšo zamreženje ( $t_{90}$  vrednost 1,71 min). Na podlagi rezultatov smo kljub visoki DVR vrednosti (45,30 %, zvišanje za 8,63 % v primerjavi s SEV sistemom) še zmeraj kot izhodišče za nadaljnji razvoj vzeli tretji sistem.

*Tabela 20: Analiza vpliva dodatka žvepla in sekundarnih pospeševalcev*

| Vulkanizacijski sistem          | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | ML [dNm] | MH [dNm] | $t_{10}$ [min] | $t_{90}$ [min] |
|---------------------------------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|----------|----------|----------------|----------------|
| 0,5 phr TMTD                    | 59,90        | 14,68                 | 461,87                   | 2,18              | 9,56     | 69,03    | 1,33           | 1,90           |
| 0,5 phr S; 0,22 phr TBzTD       | 58,37        | 15,86                 | 510,13                   | 2,09              | 10,04    | 66,88    | 1,42           | 2,11           |
| Več S, manj TBBS, 0,5 phr TMTD  | 60,33        | 15,49                 | 477,08                   | 2,33              | 9,94     | 73,12    | 1,24           | 1,71           |
| Več S, manj TBBS, 0,5 phr TBzTD | 59,07        | 14,57                 | 481,32                   | 2,12              | 9,67     | 67,72    | 1,41           | 1,97           |

Pri zviševanju zamreženja sistema smo izvedli dva koraka, nižanje deleža saj z zviševanjem zamreženja in višanjem deleža saj z zniževanjem zamreženja. Tabela 21 prikazuje postopek spreminjanja formulacije zmesi in vulkanizacijskega sistema.

*Tabela 21: Spreminjanje formulacije za zviševanje zamreženja zmesi*

| Zmes | Korak                              | Polnitev     | Vulkanizacijski sistem  |
|------|------------------------------------|--------------|-------------------------|
| 1    | Nižanje saj, višanje zamreženja #1 | -25 % (N772) | +70 % TMTD              |
| 2    | Nižanje saj, višanje zamreženja #2 | -67 % (N772) | +140 % TMTD             |
| 3    | Višanje saj, nižanje zamreženja #1 | +20 % (N772) | -70 % TMTD              |
| 4    | Višanje saj, nižanje zamreženja #2 | +40 % (N772) | Brez TMTD, -25 % žvepla |

Rezultati so bili v vseh primerih neuspešni (tabela 22), kjer smo v primerjavi s SEV sistemom v prvem koraku opazili občutno poslabšanje natezne trdnosti (za 35,23 % in 48,17 %) in občuten padec raztezka pri pretrgu (za 30,11 % in 39,22 %). Pri višanju ojačitve in nižanju zamreženja pa se nam je v obeh primerih znatno povečala DVR vrednost (za 11,75 % in 29,50 %).

*Tabela 22: Mehanske lastnosti zmesi pri zviševanju zamreženja*

| Zmes | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | DVR [%] |
|------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|---------|
| 1    | 60,35        | 12,57                 | 409,10                   | 2,27              | 43,70   |
| 2    | 58,60        | 10,06                 | 355,75                   | 2,11              | 43,30   |
| 3    | 60,87        | 17,18                 | 523,46                   | 2,39              | 46,60   |
| 4    | 61,00        | 17,48                 | 526,19                   | 2,37              | 54,00   |

Na tem mestu smo se odločili, da se bomo namesto razvoja od čistega začetka lotili optimizacije obstoječega vulkanizacijskega sistema (tabela 23).

Tabela 23: Modifikacija obstoječega vulkanizacijskega sistema

| Zmes                          | Trdota [ShA] | Natezna trdnost [MPa] | Raztezek pri pretrgu [%] | Modul 100 % [MPa] | DVR [%] | ML [dNm] | MH [dNm] | t10 [min] | t90 [min] |
|-------------------------------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|---------|----------|----------|-----------|-----------|
| Referenca (NR)                | 62,57        | 19,92                 | 462,18                   | 3,22              | 29,00   | 8,06     | 75,97    | 1,12      | 1,58      |
| NR/EPDM 75/25 zmes #2         | 63,40        | 16,78                 | 464,49                   | 2,74              | 32,80   | 9,30     | 76,07    | 1,74      | 2,56      |
| Odvzem zaviralca              | 61,57        | 16,93                 | 489,27                   | 2,55              | 32,80   | 8,69     | 74,18    | 1,47      | 2,10      |
| Odvzem zaviralca; -0,25 phr S | 61,77        | 17,55                 | 497,23                   | 2,58              | 32,80   | 10,83    | 74,71    | 1,39      | 1,98      |

Izbrana zmes s številko 2 je bila na podlagi časov t10 in t90 prepočasna (t10 je tam, kjer bi se moral nahajati t90). V prvem koraku smo z odstranitvijo zaviralca vulkanizacije preverili njegov vpliv na hitrost zamreženja. V drugem koraku smo poleg zaviralca odstranili še 0,25 phr žvepla.

Z modifikacijo smo želeli zmanjšati trdoto in ohraniti DVR vrednost (zmanjšati delež polisulfidnih vezi in ohraniti gostoto zamreženja), kjer smo upoštevali dve teoretični dejstvi:

- več ko je prisotnega žvepla, v večji meri nastajajo polisulfidne vezi, ki se tekom DVR izpostave plastično deformirajo, omenjeno rezultira v slabših DVR vrednostih (krajše monosulfidne vezi potrebujejo za cepitev več vnesene energije) in
- večja gostota zamreženja deluje obratno, višje MH vrednosti izkazujejo boljše DVR vrednosti.

Glede na rezultate smo za končno zmes izbrali vulkanizacijski sistem z odvzetim zaviralcem in z 0,25 phr manj žvepla. Trdota je s tem znotraj končne zahteve  $60 \pm 3$  ShA (61,77 ShA), zmes ima najvišjo natezno trdnost (17,55 MPa) in najvišji raztezek pri pretrgu (497,23 %). V primerjavi z izhodiščno NR/EPDM zmesjo je DVR kljub modifikaciji ostal nespremenjen (32,80 %). Vrednost modula 100 % je sicer padla (za 6,00 %), vendar je za samo funkcionalnost gumenih puš pomembnejša lastnost trdote, ki je znotraj tolerance.

## 4.2 Izbor optimalne zmesi

Na tem mestu smo uspešno zaključili razvoj zmesi in vulkanizacijskega sistema. Razvili smo NR/EPDM zmes z mehanskimi lastnostmi, ki se dobro približujejo referenčni NR zmesi. V prvem koraku razvoja smo izbrali EPDM z nižjim deležem ENB (4,6 %), viskoznostjo 55 MU in deležem etilena 66 %. Glede na mehanske zahteve končnega materiala smo se z omenjenim EPDM materialom najbolj približali zahtevam (z izjemo previsoke trdote v tej fazi). V naslednjem koraku smo določili optimalen

EPDM delež v končni zmesi. Na podlagi rezultatov mehanskih testov smo ugotovili, da povišanje deleža EPDM poslabša mehanske lastnosti zmesi v vseh pogledih (znižuje natezno trdnost, zvišuje DVR vrednosti in predvsem znatno zvišuje trdoto zmesi ter vzporedno znižuje raztezek pri pretrgu). Zato smo izbrali zmes z minimalnim deležem EPDM (25 %), ki je pokazala pozitivne rezultate po ozonski izpostavi in imela najmanj poslabšane mehanske lastnosti. Po določitvi osnovne sestave zmesi smo optimizirali polnitev za uravnavanje trdote, modula in DVR vrednosti. Z odstranitvijo saj N550 in N330 smo opazili pojav zmanjšanja relativnega deleža EPDM, kar je znatno poslabšalo DVR vrednosti (kljub izboljšanju trdote). Zato smo v optimizaciji polnitve vključili saje N772 in N990 (večji delci), s čimer smo dosegli zahtevano ojačitev in ohranili relativni delež EPDM. Pri tem smo se soočili z nasprotujočima učinkoma; večji delci zmanjšajo relativni delež EPDM (cilj razvojnega koraka), vendar tudi poslabšajo mehanske lastnosti zmesi zaradi manjše specifične površine in posledično manjšega ojačevalnega učinka. Po preizkusu več testnih kombinacij smo določili optimalno razmerje saj N772/N990 (35/15), ki je zagotovilo najnižjo trdoto in najmanjše zmanjšanje vrednosti raztezka pri pretrgu ter natezne trdnosti. S to zmesjo smo se zelo dobro približali tudi zahtevam glede modula in DVR vrednosti.

Glede na potencialne izboljšave mehanskih lastnosti smo se po definiranju grunda odločili razviti tudi pripadajoč vulkanizacijski sistem. V prvem koraku smo v literaturi raziskali različne tipe (CV, SEV in EV) vulkanizacijskih sistemov (dinamične aplikacije) in njihovo učinkovitost preverili na razvitem grundu. Rezultati so pokazali najboljše ujemanje SEV vulkanizacijskega sistema, s pomanjkljivostjo prenizke stopnje zamreženja, kar se je odražalo v previsoki vrednosti DVR in prenizki vrednosti modula. V naslednji fazi smo raziskali vpliv sekundarnih hitrih zamreževalcev in zvišanja vsebnosti žvepla. Najboljše rezultate je pokazal sistem z dodatkom žvepla, zmanjšanim deležem TBBS kot donorja žvepla in dodatkom 0,5 phr zelo hitrega pospeševalca TMTD. Kljub dobrim reološkim lastnostim, med sistemi najvišjemu modulu in ustrezni trdoti je zmes v primerjavi s predhodnim vulkanizacijskim sistemom še zmeraj izkazovala občutno povišane DVR vrednosti. Problem smo v nadaljevanju poskušali rešiti z dvema pristopoma, s kombinacijo nižje vsebnosti saj in višjega zamreženja ter kombinacijo višje vsebnosti saj in nižjega zamreženja. V obeh primerih smo bili neuspešni. Z nižanjem saj in višanjem zamreženja nam ni uspelo izboljšati DVR vrednosti, poleg tega pa se je občutno poslabšala natezna trdnost zmesi. V primeru višanja saj in nižanja zamreženja smo uspešno ohranili natezno trdnost, trdoto in raztezek pri pretrgu, vendar so se DVR vrednosti občutno poslabšale. Glede na dobljene rezultate smo spremenili pristop in se usmerili v optimizacijo obstoječega vulkanizacijskega sistema. Preverili smo reološke lastnosti vulkanizacije grunda z obstoječim sistemom. Zaradi prepočasne vulkanizacije smo pripravili dve paralelki, sistem z odvzetim zaviralcem in sistem z odvzetim zaviralcem ter zmanjšano vsebnostjo žvepla. Slednja zmes se je izkazala kot ustrežnejša, saj smo uspeli optimirati trdoto (kot najpomembnejši parameter gumenih puš). Obenem smo uspeli zagotoviti tudi preostale zahtevane mehanske lastnosti (natezna trdnost in raztezek pri

pretrgu presegata zahtevane vrednosti, vrednosti modula in DVR smo uspešno približali lastnostim referenčne zmesi).

Tabela 24 prikazuje primerjavo mehanskih, temperaturnih (staranje) in reoloških lastnosti med referenčno NR in razvito NR/EPDM zmesjo, vključujoč s preračunano razliko v vrednostih posameznih lastnosti.

*Tabela 24: Primerjava lastnosti med referenčno NR in razvito NR/EPDM zmesjo*

| Lastnost                                    | Enota               | Referenca (NR) | NR/EPDM zmes | Razlika  |
|---------------------------------------------|---------------------|----------------|--------------|----------|
| Trdota                                      | ShA                 | 62,57          | 61,77        | -1,28 %  |
| Gostota                                     | g/cm <sup>3</sup>   | 1,12           | 1,10         | -1,76 %  |
| Natezna trdnost                             | MPa                 | 19,92          | 17,55        | -11,86 % |
| Raztezek pri pretrgu                        | %                   | 462,18         | 497,23       | 7,58 %   |
| Modul 50 %                                  | MPa                 | 1,62           | 1,51         | -6,80 %  |
| Modul 100 %                                 | MPa                 | 3,22           | 2,58         | -19,94 % |
| Modul 300 %                                 | MPa                 | 12,19          | 9,63         | -21,00 % |
| Modul 400 %                                 | MPa                 | 16,85          | 13,45        | -20,14 % |
| Odpornost na zatrgovanje                    | N/mm                | 12,35          | 11,24        | -8,99 %  |
| DVR                                         | %                   | 29,00          | 32,80        | 13,10 %  |
| Odpornost na ozon                           | Razpoke/brez razpok | Brez razpok    | Brez razpok  | /        |
| Odbojna elastičnost                         | %                   | 42,68          | 55,52        | 30,08 %  |
| Abrazija                                    | mm <sup>3</sup>     | 214,20         | 216,20       | 0,93 %   |
| <b>Temperaturno staranje (336 h, 85 °C)</b> |                     |                |              |          |
| Trdota                                      | ShA                 | 74,07          | 64,00        | -13,59 % |
| ΔTrdota                                     | ShA                 | 11,50          | 2,23         | -80,58 % |
| Natezna trdnost                             | MPa                 | 14,79          | 7,56         | -48,86 % |
| ΔNatezna trdnost                            | %                   | -25,75         | -56,91       | 121,06 % |
| Raztezek pri pretrgu                        | %                   | 306,67         | 199,10       | -35,07 % |
| ΔRaztezek pri pretrgu                       | %                   | -33,65         | -59,96       | 78,19 %  |
| <b>Reometer (180 °C, 6 min)</b>             |                     |                |              |          |
| ML                                          | dNm                 | 8,06           | 10,83        | 34,37 %  |
| MH                                          | dNm                 | 75,97          | 74,71        | -1,66 %  |
| t10                                         | min                 | 1,12           | 1,39         | 24,11 %  |
| t90                                         | min                 | 1,58           | 1,98         | 25,32 %  |

Trdota NR/EPDM zmesi je bližje nominalni vrednosti, kar je zaradi fluktuacij lastnosti surovin in procesnih vplivov optimalno. Natezna trdnost je sicer za 11,86 % nižja, vendar ostaja znotraj tolerančnega območja. Raztezek se je povečal za 7,58 %, kar je v skladu s predhodnimi rezultati in povečanjem raztezka pri pretrgu z zmanjšanjem trdote. Pri moduli opazimo pri nižjih raztezkih za 6,80 % in višjih raztezkih tudi do 21,00 % odstopanja. Ta pojav pripisujemo zmanjšani stopnji kristalizacije NR zaradi zmanjšanja njegovega relativnega deleža v zmesi. Odpornost na zatrgovanje sicer ni najbolj reprezentativna metoda, smo pa z njenimi rezultati vseeno dosegli dober približek, ki dodatno potrjuje mehansko ustreznost zmesi. Pri DVR vrednostih trenutno

za 9,33 % presegamo zahteve standarda (zahteva 30 %), vendar vidimo potencial za nadaljnje raziskave in optimizacije zaradi dobrega približka želenim lastnostim. Abrazija in odbojna elastičnost sta dva izmed mehanskih testov, s katerimi smo na materialnem nivoju preverili obnašanje zmesi in simulirali funkcionalnost ter posledično obrabo izdelkov pri obratovalnih pogojih. Pri mešanju več različnih kavčukov teoretično pričakujemo slabšo abrazijsko odpornost, kar pa se v našem primeru ni potrdilo, saj se je abrazija poslabšala le za 0,93 %. Obstočnost materiala in predvideno daljšo življenjsko dobo materiala je pokazala tudi za 30,08 % povišana odbojna elastičnost. Višje vrednosti odbojne elastičnosti namreč rezultirajo v bolj togih odzivih (višja odzivnost) in manjšem vpijanju vibracij ter toplote.

Pri temperaturnem staranju smo opazili dve pomembni dejstvi. Zaradi vnosa EPDM se je zmanjšal relativni delež NR molekul, ki se ob povišanih temperaturah občutno bolj zamrežijo (nenasičenost glavne verige), zaradi česar je bila trdota starane NR/EPDM zmesi za 13,59 % nižja v primerjavi z referenčnim NR. Občutno slabše vrednosti smo opazili pri natezni trdnosti (48,86 % nižje vrednosti) in raztezku pri pretrgu (35,07 % nižje vrednosti). Zaradi velikih odstopanj mehanskih lastnosti smo predvideli dve možni razlagi. Prva predpostavka je zmanjšanje kompatibilnosti kavčukov (predvsem NR) po procesu staranja. Druga možnost je morebitna previsoka temperatura staranja (popolnoma nezaščiten NR, čas in temperatura staranja 336 h pri 85 °C). Za primerjavo, za referenčno NR zmes so na voljo podatki po dolgotrajnejšem temperaturnem staranju (staranje 1008 h pri 70 °C), kjer so vse lastnosti znotraj predpisanih tolerančnih območij.

Manjše razlike je pokazal tudi oscilacijski reometer. ML vrednost se je povečala za 34,37 %, kar teoretično nakazuje slabše lastnosti tečenja. MH vrednosti so bile nižje le za 1,66 %, kar potrjuje ustrezno zamreženost (vpliv na končne mehanske lastnosti). Pri t10 smo opazili povišanje za 24,11 % in pri t90 povišanje za 25,32 %. Obe vrednosti potrjujeta daljši čas zamreženja, kar se sklada z uporabljenim deležem EPDM in podaljšanim vulkanizacijskim časom, ki smo ga zaznali pri testiranju sposobnosti izdelave.

### 4.3 Stroškovni vidik

Za izračun stroškovnega vidika smo v internem ERP sistemu preverili materialne potrebe referenčne NR zmesi za celotno leto 2024. Aktualno stanje je pokazalo letno potrebo 30 ton. V interni kalkulaciji smo pri procesnem vidiku upoštevali stroške izdelave zmesi na serijskem mešalniku. Stroške direktnih surovin in embalaže smo prebrali iz internega ERP sistema. Povzetek kalkulacije je prikazan v tabeli 25.

*Tabela 25: Stroškovni vidik izbrane NR/EPDM zmesi glede na potrebe iz leta 2024*

| Zmes      | Potreba | Strošek surovin | Procesni strošek | Embalaža | Vsota  |
|-----------|---------|-----------------|------------------|----------|--------|
| Referenca | 30 t    | 2,77 €          | 0,80 €           | 0,01 €   | 3,58 € |
| NR/EPDM   | 30 t    | 2,36 €          | 0,80 €           | 0,01 €   | 3,17 € |

Glede na izračunane stroške opazimo, da je razvita NR/EPDM zmes v primerjavi z referenčno NR zmesjo za 11,45 % cenejša. Kljub višji ceni osnovnega EPDM kavčuka sta odstranitev dražjih ohranjeval in zaviralcev vulkanizacije ter nižja količina žvepla kot vulkanizacijskega sredstva prevladali in znižali končni proizvodni strošek zmesi. Če bo material kljub delnim deviacijam lastnosti še vedno omogočal funkcionalnost izdelkov, je cenovni dejavnik le še ena izmed prednosti, ki bo lahko v prihajajočih projektih omogočila implementacijo razvite NR/EPDM zmesi.

#### 4.4 Sposobnost izdelave

Izdelke nam je uspelo nabrizgati brez zapletov (slika 53). Za odtenek težje se je odstranjevalo iztise, kar bi bilo zaradi manjšega podaljšanja ciklus časa v primeru večjih serij treba upoštevati pri oblikovanju procesnega stroška delavca. Spoj med NR/EPDM zmesjo in kovino (aluminij, primer Thixon in lepilo Megum) je zdržal v vseh testnih primerih (2 zaporedna brizga, v vseh primerih je popustila guma). Vulkanizacijski cikel se je pri isti temperaturi (168 °C) podaljšal za 60 sekund, kar predstavlja podaljšanje ranga za približno 30 %. To pripisujemo znižanju vezavnih mest vulkanizacije z vnosom EPDM molekul v sistem (nasičenost glavnih verig). Opazimo lahko neposredno povezavo, ko smo v sistem vnesli 25 % EPDM molekul, kar je rezultiralo v povečanju ciklus časa za 30 %.



Slika 53: Zgornji in spodnji del gumene puše (NR/EPDM zmes), prikaz podaljšanja vulkanizacijskega cikla

## 5 SKLEP

Glavni namen in cilj magistrskega dela je bil razvoj inovativne NR/EPDM zmesi, ki bi se najbolj približala kupčevim zahtevam. Zaradi vključitve nasičenih EPDM polimernih verig in posledično izboljšane vremenske ter temperaturne obstojnosti bi razvita zmes lahko nadomestila konvencionalne NR oz. NR/BR zmesi. Ob zamenjavi materialov tudi ne bi bilo več treba uporabljati ohranjeval, voskov ter zdravju in okolju nevarnih antioksidantov.

V prvi fazi raziskovalnega dela smo definirali osnovno EPDM komponento. Za razvoj zmesi smo izbrali material s 4,6-odstotnim deležem ENB, viskoznostjo 55 MU in deležem etilena 66 %. Pri tem smo ugotovili pomemben vpliv viskoznosti komponent, ki izboljša disperzijo sestavin formulacije in privede do učinkovitejše in enakomernejše vulkanizacije. V drugem delu raziskave smo preučevali vpliv deleža EPDM. V zmesi smo določili minimalno 25-odstotno vsebnost EPDM, ki zagotavlja ozonsko odpornost materiala ob minimalnem poslabšanju mehanskih lastnosti. Povečanje vsebnosti EPDM namreč znižuje vrednosti natezne trdnosti in raztezka pri pretrgu ter hkrati zvišuje trdoto ter DVR vrednosti. V tretjem koraku smo optimizirali polnitev, s katero smo uravnavali takrat še neustrezne vrednosti mehanskih lastnosti. Na podlagi rezultatov smo uravnotežili nasprotujoča vpliva velikosti delcev in količine polnila. Saje tipa N550 smo nadomestili s kombinacijo N772 in N990 v razmerju 35/15. Razmerje saj in njihova velikost sta bila ključnega pomena pri zmanjšanju ojačitve in ohranitvi relativnega deleža EPDM, ki je predhodno negativno vplival na povišanje DVR vrednosti.

V drugi fazi raziskovalnega dela smo optimizirali obstoječi vulkanizacijski sistem. Zaradi prepočasnega zamreženja razvitega grunda z obstoječim sistemom smo odvzeli zaviralce in zmanjšali količino žvepla kot zamreževalnega sredstva. S tem smo dosegli optimalnejšo trdoto, bližje nominalni vrednosti, kar je za gumene puše ključnega pomena. Tudi preostale lastnosti smo uspešno približali materialnim zahtevam kupca - natezna trdnost in raztezek pri pretrgu sta znotraj predpisanih zahtev, modul in DVR pa sta blizu referenčnim vrednostim.

**Hipoteza 1 - potrjena:** Izboljšanje vremenske obstojnosti z naraščanjem deleža EPDM smo potrdili s testom ozonske izpostave. Pri 10-, 15- in 20-odstotnem deležu EPDM se je stopnja razpokanosti z naraščanjem deleža občutno zmanjševala, vse do 25-odstotnega deleža, kjer razpokanosti pri 20-odstotni stopnji prednapetja vzorca ni bilo več zaznati. Z meritvami temperaturnega staranja smo potrdili tudi hipotezo izboljšanja temperaturne obstojnosti z višanjem deleža EPDM. Čeprav se z višanjem deleža mehanske lastnosti načeloma poslabšajo, smo med vzorci pred in po staranju opazili odstotkovno manjše razlike. Med 10- in 30-odstotnim deležem EPDM v zmesi se glede na nestarane vrednosti trdota spremeni za 28,62 %, natezna trdnost za 36,44 % in raztezek pri pretrgu za 6,63 % manj.

**Hipoteza 2 - ovržena:** Zaradi višje začetne cene EPDM kavčukov smo pri stroškovni oceni na začetku raziskave predpostavili, da bo razvita NR/EPDM zmes v primerjavi z referenčno zmesjo dražja. Hipotezo smo presenetljivo ovrgli, saj je bila razvita zmes za 11,45 % cenejša. Glavni vzrok znižanja cene je v odstranjenih dražjih ohranjevalih, zaviralcih vulkanizacije in zmanjšani phr vrednosti žvepla v vulkanizacijskem sistemu. Čeprav je hipoteza ovržena, je znižanje cene dobro izhodišče za potencialno implementacijo razvite zmesi v prihodnjih projektih in posledično dvig konkurenčnosti podjetja.

**Hipoteza 3 - delno potrjena:** Poleg razvoja zmesi smo neprestano upoštevali hipotezo o sposobnosti izdelave in ustrežanju trenutnim procesnim okvirjem. Hipoteza je bila na podlagi proizvodnega testiranja le delno potrjena. Zmes je izkazovala ustrezne reološke lastnosti, zaradi česar pri brizganju nismo zaznali procesnih težav. Pomembna razlika je bilo podaljšanje vulkanizacijskega cikla za 60 sekund. Rezultati se ujemajo s teoretičnimi predvidevanji in uporabljenim deležem EPDM v zmesi, pri katerem zaradi nasičenosti glavne verige in manjšega števila prostih vezavnih mest za enako stopnjo zamreženosti potrebujemo več časa. Zavedati se moramo, da 30-odstotno podaljšanje vulkanizacijskega cikla prvotno ni bilo predvideno in ga je treba v primeru kalkulacij pri novih potencialnih projektih ustrezno upoštevati.

Na podlagi kronologije razvoja zmesi in dobljenih rezultatov sklepamo, da bi lahko proces razvoja zmesi izboljšali na naslednje načine:

- razvoja zmesi bi se na podlagi matričnega izbora materialov lotili vzporedno, in ne sekvenčno, s čimer bi sicer pri vsaki fazi porabili več surovin, eliminirali pa bi vpliv različnih šarž kavčukov in saj na mehanske lastnosti,
- sočasno z razvojem grunda bi razvijali vulkanizacijski sistem, kar predstavlja ustrežnejši pristop v primeru zadostnih finančnih sredstev, saj se število vzorcev s sočasno metodologijo eksponentno poveča,
- dopuščamo možnost znatnega izboljšanja mehanskih lastnosti NR/EPDM zmesi po staranju z minimalnim dodatkom ohranjeval, zato za nadaljnje delo predlagamo razvoj zmesi z določenim deležem EPDM in minimalnim dodatkom ohranjeval (primer TMQ),
- naslednji logičen korak bi bila analiza velikosti delcev in aglomeratov polnil, ki lahko različno vplivajo na ojačitvene lastnosti oz. povzročajo koncentriranje napetosti v materialu, in
- smiselno bi bilo analizirati tudi površinsko kemijo delcev polnil, saj tako kot lastnosti kavčukov variirajo tudi površinske lastnosti polnil in s tem povezana površinska kemija.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] Siliko d. o. o. spletna stran, (2025). <https://www.siliko.si/> (accessed February 23, 2025).
- [2] L.N.B. Gummadi, H. Cai, S. Lin, X. Fan, K. Cao, Bushing Characteristics of Stabilizer Bars, SAE Transactions 112 (2003) 178–184. <http://www.jstor.org/stable/44745386> (accessed February 23, 2025).
- [3] Oponeo.co.uk, Car Suspension Stabilizer Bar. What's the Role of an Anti Roll Bar in a Vehicle's Grip, (2021). [https://www.oponeo.co.uk/blog/an-anti-roll-bar-and-its-role-in-the-vehicle-s-roadholding?srsId=AfmBOopUmDeencOlvPmgN1\\_ReLy2x0d\\_0lhN0ClhWeVU1Hv8nadtJHgO](https://www.oponeo.co.uk/blog/an-anti-roll-bar-and-its-role-in-the-vehicle-s-roadholding?srsId=AfmBOopUmDeencOlvPmgN1_ReLy2x0d_0lhN0ClhWeVU1Hv8nadtJHgO) (accessed October 2, 2024).
- [4] Iqsdirectory.com, Rubber Bushings: Types, Uses and Materials, (2024). <https://www.iqsdirectory.com/articles/rubber-extrusion/rubber-bushings.html> (accessed October 2, 2024).
- [5] S.C. Shit, P. Shah, A review on silicone rubber, National Academy Science Letters 36 (2013) 355–365. <https://doi.org/10.1007/s40009-013-0150-2>.
- [6] S. Nakano, T. Sassa, Development of EPDM Grades with Good Processability Characteristics-Specialized Polymer Design for Anti-Vibration Rubber, 2007.
- [7] J. Noordermeer W. M., Ethylene-propylene polymers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 10 (2000) 704–718. <https://doi.org/10.1002/0471238961>.
- [8] Schooltube.com, Active Sway Bar Suspension Explained, (2024). <https://www.schooltube.com/active-sway-bar-suspension-explained/#:~:text=Traditional%20sway%20bars%20are%20passive,steering%20input%2C%20and%20body%20roll.> (accessed October 2, 2024).
- [9] B. Silvestro, How Active Sway Bars Let Big Heavy SUVs Corner as Flat as Sports Cars, (2018). <https://www.roadandtrack.com/new-cars/car-technology/a19683341/active-sway-bars-explained/> (accessed October 2, 2024).
- [10] R.A. Shanks, I. Kong, General Purpose Elastomers: Structure, Chemistry, Physics and Performance, in: 2013: pp. 11–45. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3_2).
- [11] Z. Major, Material selection and design - soft materials (izročki predavanj), Slovenj Gradec, 2024.
- [12] A. Augustyn, Hooke's law, The Editors of Encyclopaedia Britannica (2025). <https://www.britannica.com/science/elasticity-physics> (accessed February 23, 2025).

- 
- [13] M. Nasir, G.K. Teh, The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber, *Eur. Polym. J* 24 (1988) 733–736. [https://doi.org/doi.org/10.1016/0014-3057\(88\)90007-9](https://doi.org/doi.org/10.1016/0014-3057(88)90007-9).
- [14] M. Žigon, *Uvod v polimere*, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2009.
- [15] Siliko d. o. o., *Razvoj gumenih zmesi (interno gradivo)*, 2019.
- [16] J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec, Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview, *Chemical Papers* 70 (2016) 1533–1555. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0093>.
- [17] N. Payungwong, J. Wu, J. Sakdapipanich, Unlocking the potential of natural rubber: A review of rubber particle sizes and their impact on properties, *Polymer (Guildf)* 308 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127419>.
- [18] T. Mesec, *Ensuring the functionality and durability of elastomeric components*, Bachelor's thesis, Fakulteta za tehnologijo polimerov, 2023.
- [19] J. Slapnik, Polnila, Dodatki in Kompavndiranje (izročki predavanj), Slovenj Gradec, 2023.
- [20] J.L. Leblanc, Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 627–687. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00040-5).
- [21] K.S. Sisanth, M.G. Thomas, J. Abraham, S. Thomas, General introduction to rubber compounding, in: *Progress in Rubber Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2017: pp. 1–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2>.
- [22] Wang Meng-Jiao, Gray A. Charles, Reznick A. Steve, Mahmud Khaled, Kutsovsky Yakov, Cabot Corporation, Carbon Black, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 4* (2003) 761–803.
- [23] S.H. Sheikh, A study of the effects of kaolin, solid filler on the processing, mechanical, and dynamic properties of some industrial rubbers cured with novel sulphur cure system, Doctoral thesis, School of aeronautical, automotive, chemical and materials engineering, 2017. <https://hdl.handle.net/2134/33523> (accessed February 23, 2025).
- [24] R. Rother, C. Paynter, Calcium Carbonate Fillers, in: *Fillers for Polymer Applications*, Springer international publishing, Switzerland, 2017: pp. 149–160. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_35).
- [25] J. Xu, Y. Hao, Z. Yang, W. Li, W. Xie, Y. Huang, D. Wang, Y. He, Y. Liang, J. Matsiko, P. Wang, Rubber Antioxidants and Their Transformation Products: Environmental Occurrence and Potential Impact, *Int J Environ Res Public Health* 19 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijerph192114595>.
- [26] Akrochem Corporation, Use of Waxes for Ozone Protection in Rubber, 2024. [https://www.akrochem.com/pdf/technical\\_papers/waxes\\_for\\_ozone\\_solutions.pdf](https://www.akrochem.com/pdf/technical_papers/waxes_for_ozone_solutions.pdf) (accessed October 2, 2024).

- 
- [27] Locus ingredients, Dispersing Agents: The Role of Sophorolipid Biosurfactants in Greening Particle Dispersion, (2024). <https://locusingredients.com/learning-center/dispersing-agents/> (accessed February 23, 2025).
- [28] W.W. Barbin, M.B. Rodgers, The Science of Rubber Compounding, in: Science and Technology of Rubber, 2nd ed., Elsevier, 1994: pp. 419–469. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-051667-7.50014-7>.
- [29] Kloeckner Desma Elastomertechnik GmbH, Basics of Elastomer Injection Moulding, 3., 2016. [www.desma.biz](http://www.desma.biz) (accessed October 2, 2024).
- [30] J.G. Drobny, Processing of Fluoroelastomers, in: Fluoroelastomers Handbook, Elsevier, 2016: pp. 107–130. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39480-2.00007-5>.
- [31] J.G. Drobny, Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers, in: Handbook of Thermoplastic Elastomers, Elsevier, 2014: pp. 33–173. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-22136-8.00004-1>.
- [32] G. Gantar, Konstruiranje izdelkov (izročki predavanj), Slovenj Gradec, 2022.
- [33] A. Škapin Sever, A. Hausberger, Fizika polimerov (izročki predavanj), Slovenj Gradec, 2023.
- [34] Dick S. John, Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance, 3. Updated, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020.
- [35] Waykenrm, Strength vs. stiffness vs. hardness: How are they different in manufacturing, (2023). <https://waykenrm.com/blogs/strength-vs-stiffness-vs-hardness/> (accessed February 23, 2025).
- [36] R. Flitney, Seals and Sealing Handbook, in: Seals and Sealing Handbook, Elsevier, 2014: pp. 369–435. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099416-1.00005-X>.
- [37] ISO 815-1-2019 (standard), Geneva, 2019. [www.iso.org](http://www.iso.org) (accessed February 23, 2025).
- [38] Walker-rubber.co.uk, What is the Hardness of Rubber?, (2022). <https://www.walker-rubber.co.uk/knowledge-hub/measuring-rubber-hardness-365#:~:text=Both%20IRHD%20and%20shore%20scales,elastic%20modulus%20of%20the%20material>. (accessed October 2, 2024).
- [39] ASTM D1646-04 (standard), West Conshohocken, 2004. <https://www.astm.org/> (accessed February 23, 2025).
- [40] D. John, P. Henry, Practical Rubber Rheology and Dynamic Properties, in: Practical Rubber Rheology and Dynamic Properties, 2023. [https://www.ingenieur-buch.de/pub/media/blfa\\_files/9781569906170-Leseprobe.pdf](https://www.ingenieur-buch.de/pub/media/blfa_files/9781569906170-Leseprobe.pdf) (accessed October 2, 2024).

- 
- [41] ASTM D2084-01 (standard), West Conshohocken, 2001. <https://www.astm.org/> (accessed February 23, 2025).
- [42] R. Dou, Deriving the Arrhenius Equation and the Pre-Exponential Factor, (2023). <https://doi.org/10.20944/preprints202304.0215.v1>.
- [43] A. Bin Samsuri, Degradation of natural rubber and synthetic elastomers, in: Shreir's Corrosion, Elsevier, 2010: pp. 2407–2438. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00117-7>.
- [44] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, A review on the Mullins effect, *Eur Polym J* 45 (2009) 601–612. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017>.
- [45] R. Raghunath, D. Juhre, M. Klüppel, A physically motivated model for filled elastomers including strain rate and amplitude dependency in finite viscoelasticity, *Int J Plast* 78 (2016) 223–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.11.005>.
- [46] R. Hentschke, The Payne effect revisited, *Express Polym Lett* 11 (2017) 278–292. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.28>.
- [47] M. Anggaravidya, D.A. Saputra, M.D. Gumelar, G. Taqwatomo, S. Husin, D.K. Arti, M.S. Iskandar, A.S. Hidayat, R. Fidyaningsih, A. Amry, Comparative Analysis of NR/EPDM Ratio and Carbon Black Selection on Mechanical Properties of Vulcanized Pneumatic Fenders, *Evergreen* 10 (2023) 2145–2152. <https://doi.org/10.5109/7160889>.
- [48] DIN 53504-2009 (standard), Berlin, 2009. <https://www.din.de/en> (accessed February 23, 2025).
- [49] ISO 34-1-2022 (standard), Geneva, 2022. [www.iso.org](http://www.iso.org) (accessed February 23, 2025).
- [50] B. Rattanasupa, W. Keawwattana, The Development of Rubber Compound based on Natural Rubber (NR) and Ethylene-Propylene-Diene-Monomer (EPDM) Rubber for Playground Rubber Mat, *Nat. Sci.* 41 (2007) 239–247. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:55607673> (accessed March 8, 2025).
- [51] Siliko d. o. o., Razvojna dokumentacija (interno gradivo), 2025.

**SEZNAM SLIK**

|                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1: Struktura stabilizatorske letve v avtomobilskem vzmetenju (levo) in kompenzacija torzijskih deformacij zaradi aksialnih premikov (desno) [3]              | 4  |
| Slika 2: Aktivni stabilizatorski sistem [9]                                                                                                                        | 7  |
| Slika 3: Potek zamreženja elastomerov s potekom vulkanizacije [15]                                                                                                 | 11 |
| Slika 4: Vpliv stopnje zamreženosti elastomera na mehanske lastnosti [11]                                                                                          | 11 |
| Slika 5: Osnovne kemijske strukture naravnega kavčuka [14]                                                                                                         | 12 |
| Slika 6: Kristalizacija naravnega kavčuka po vnosu nateznih sil [18]                                                                                               | 13 |
| Slika 7: Različne vrste EPDM materialov [7]                                                                                                                        | 14 |
| Slika 8: Vpliv polnil in njihovega deleža na reološko obnašanje [20]                                                                                               | 16 |
| Slika 9: Osnovna kristalinična struktura saj [22]                                                                                                                  | 17 |
| Slika 10: Osnovna struktura silika delcev (levo) in s TESPT kompatibilizirane silike (desno) [23]                                                                  | 19 |
| Slika 11: Osnovna struktura filosilikatnega minerala kaolina [23]                                                                                                  | 19 |
| Slika 12: Potek radikalske reakcije splošnega aminskega antioksidanta ob prisotnosti ozona in nastanek stranskih produktov ketonov [25]                            | 22 |
| Slika 13: Najpogostejši pospeševalci pri žvepleni vulkanizaciji [23]                                                                                               | 25 |
| Slika 14: Principi delovanja plastifikatorjev v polimerni matrici [19]                                                                                             | 26 |
| Slika 15: Konvencionalne tehnologije predelave elastomerov [29]                                                                                                    | 28 |
| Slika 16: Mešalnik Banbury [30]                                                                                                                                    | 30 |
| Slika 17: Ročni režim homogenizacije na dvovaljčniku [31]                                                                                                          | 30 |
| Slika 18: Osnovna napetostna stanja sistemov [32]                                                                                                                  | 31 |
| Slika 19: Osnovni $\sigma$ - $\epsilon$ diagram (levo) in primerjava $\sigma$ - $\epsilon$ diagrama za elastičen, žilav in krhek material (desno) [33]             | 32 |
| Slika 20: Shematski Mooneyjev viskozimeter (levo) in meritev Mooneyjeve viskoznosti ter relaksacije elastomerne zmesi (desno) [39]                                 | 35 |
| Slika 21: Osnovna shema ODR reometra (levo) in prikaz pomembnejših dimenzij bikoničnega rotorja (desno) [41]                                                       | 36 |
| Slika 22: Značilnih pet območij viskoelastičnosti polimernih materialov [33]                                                                                       | 37 |
| Slika 23: Nastanek prostih radikalov, ki pospešujejo degradacijo materialov [18]                                                                                   | 38 |
| Slika 24: Mehanizem ozonskega napada na nenasičene vezi polimera [43]                                                                                              | 39 |
| Slika 25: Mullinsov efekt pri ciklični enoosni natezni obremenitvi polnjenega elastomera (levo) in vzroki nastanka Mullinsovega pojava (desno) [44]                | 39 |
| Slika 26: Paynov efekt in vpliv padca modula akumulacije ob povišani temperaturi (levo) ter prikaz interakcij med polimernimi verigami in polnilom (desno) [45,46] | 40 |
| Slika 27: Izsek iz dnevnika razvoja materiala                                                                                                                      | 43 |
| Slika 28: Priprava surovin za izdelavo razvojnih zmesi                                                                                                             | 43 |
| Slika 29: Banbury »intermesh« zaprti mešalnik Werner & Pfleiderer Gummitechnik GmbH (prostornina 5 L)                                                              | 44 |
| Slika 30: Začetni kavčuk in zmes po procesu mešanja                                                                                                                | 45 |
| Slika 31: Dvovaljčnik proizvajalca Maschinen und Technik GmbH, širine 450 mm                                                                                       | 45 |
| Slika 32: Postopek mešanja zmesi na laboratorijskem dvovaljčniku                                                                                                   | 46 |
| Slika 33: Dodajanje vulkanizacijskega sistema na 1000 g grunda                                                                                                     | 46 |

---

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 34: Prikaz vodenja sledljivosti razvojnih zmesi                                                   | 47 |
| Slika 35: Laboratorijska stiskalnica Gibitre instruments S.r.l. in orodje za pripravo testnih ploščic   | 47 |
| Slika 36: Naprava za merjenje trdote po ShA proizvajalca Gibitre instruments S.r.l.                     | 48 |
| Slika 37: Priprava S2 epruvete na namenskem sekalniku Gibitre [48]                                      | 49 |
| Slika 38: Trgalni stroj Gibitre instruments S.r.l. z vpetjem S2 epruvete in meritev debeline vzorca     | 49 |
| Slika 39: Priprava vzorcev in vpetje za meritve odpornosti na zatrgovanje [49]                          | 50 |
| Slika 40: Nanos smukca in vpetje vzorcev za izvedbo DVR meritev                                         | 51 |
| Slika 41: Brusilni in polirni stroj TIRA                                                                | 51 |
| Slika 42: Priprava vzorcev za meritve abrazivne odpornosti                                              | 51 |
| Slika 43: Nastavljanje odmika vzorca v vpetju brusilnega stroja                                         | 52 |
| Slika 44: Merilna naprava Gibitre s.r.l. za določanje odbojne elastičnosti                              | 53 |
| Slika 45: Priprava vzorcev pred testom ozonske izpostave                                                | 54 |
| Slika 46: Prikaz merilne naprave za določanje gostote Gibitre instruments S.r.l.                        | 55 |
| Slika 47: Oscilacijski reometer Gibitre s.r.l. in vzorec pred/po procesu vulkanizacije                  | 56 |
| Slika 48: Brizgalni stroj LWB30, 2 + 2 prototipno orodje                                                | 56 |
| Slika 49: Vpliv deleža EPDM na natezno trdnost in DVR                                                   | 60 |
| Slika 50: Vpliv deleža EPDM na trdoto zmesi                                                             | 61 |
| Slika 51: Vpliv deleža EPDM na raztezek pri pretrgu                                                     | 61 |
| Slika 52: Rezultati ozonskega testa - določitev minimalnega deleža EPDM                                 | 62 |
| Slika 53: Zgornji in spodnji del gumene puše (NR/EPDM zmes), prikaz podaljšanja vulkanizacijskega cikla | 71 |
| Slika 54: TDS referenčnega NR materiala [51]                                                            | 85 |
| Slika 55: Primer izpisa formulacije zmesi [51]                                                          | 86 |
| Slika 56: Primer izpisa tehtalne karte [51]                                                             | 87 |
| Slika 57: Primer izpisa laboratorijske naročilnice [51]                                                 | 88 |
| Slika 58: Primer izpisa mešalnih parametrov [51]                                                        | 89 |
| Slika 59: Nastavna kartica stroja (LWB30) [51]                                                          | 90 |

---

**SEZNAM TABEL**

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Primerjava lastnosti stabilizatorskih sistemov [2]                     | 6  |
| Tabela 2: Lastnosti referenčnega NR materiala                                    | 8  |
| Tabela 3: Prikaz osnovnih primerov klasifikacije saj po standardu ASTM 1765 [22] | 18 |
| Tabela 4: Različni tipi in lastnosti vulkanizacijskih sistemov [15]              | 24 |
| Tabela 5: Razredi pospeševalcev glede na hitrost zamreževanja [23]               | 24 |
| Tabela 6: Prednosti in slabosti tehnologij predelave elastomerov [29]            | 28 |
| Tabela 7: Matrični izbor materialov za pripravo zmesi                            | 42 |
| Tabela 8: Lastnosti uporabljenih EPDM materialov                                 | 42 |
| Tabela 9: Mehanske lastnosti referenčnih zmesi                                   | 57 |
| Tabela 10: Lastnosti zamreženja referenčnih zmesi                                | 57 |
| Tabela 11: Primerjava lastnosti različnih EPDM materialov                        | 58 |
| Tabela 12: Mehanske lastnosti zmesi iz različnih EPDM kavčukov                   | 58 |
| Tabela 13: Potrditev izbire EPDM materiala z oscilacijskim reometrom             | 59 |
| Tabela 14: Mehanske lastnosti NR/EPDM zmesi po 336-urnem staranju pri 85 °C      | 62 |
| Tabela 15: Zahteve mehanskih lastnosti materialov po staranju                    | 63 |
| Tabela 16: Korekcija trdote in preverjanje vpliva saj N330 in N550               | 64 |
| Tabela 17: Optimizacija polnitve z dodajanjem večjih delcev                      | 64 |
| Tabela 18: Optimizacija DVR s povečanjem velikosti delcev polnitve               | 65 |
| Tabela 19: Izhodišča razvoja ustreznega vulkanizacijskega sistema [50]           | 65 |
| Tabela 20: Analiza vpliva dodatka žvepla in sekundarnih pospeševalcev            | 66 |
| Tabela 21: Spreminjanje formulacije za zviševanje zamreženja zmesi               | 66 |
| Tabela 22: Mehanske lastnosti zmesi pri zviševanju zamreženja                    | 66 |
| Tabela 23: Modifikacija obstoječega vulkanizacijskega sistema                    | 67 |
| Tabela 24: Primerjava lastnosti med referenčno NR in razvito NR/EPDM zmesjo      | 69 |
| Tabela 25: Stroškovni vidik izbrane NR/EPDM zmesi glede na potrebe iz leta 2024  | 70 |

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

$R$  - alkilna skupina

$Si$  - silicij

$O$  - kisik

$\Delta$  - sprememba

$\leq$  - več/manj ali enako

$<$  - več/manj

$F$  - sila (N)

$k$  - koeficient/togost vzmeti (N/mm) ali konstanta reakcijske hitrosti v Arrheniusovi enačbi (enote variirajo)

$x$  - raztezek vzmeti (mm)

$T_g$  - temperatura steklastega prehoda ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{kristal.}$  - temperatura kristalizacije ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\rho$  - gostota ( $\text{kg/m}^3$ )

$N$  - dušik

$C_xO_y$  - kisikovi kompleksi

$SiO_2$  - silika

$Al_2O_3$  - aluminijev oksid

$H_2O$  - voda

$CaCO_3$  - kalcijev karbonat

$O_2^{\cdot -}$  - nestabilni kisikovi anioni s prostim radikalskim mestom

$C$  - ogljik

$ZnO$  - cinkov oksid

$MgO$  - magnezijev oksid

$C_{18}H_{36}O_2$  - stearinska kislina

$\sigma$  - napetost (MPa)

$\varepsilon$  - raztezek (%)

$h_0$  - debelina vzorca pred izvedbo DVR testa (mm)

$h_i$  - debelina vzorca po izvedbi DVR testa (mm)

$h_s$  - višina distančnikov pri DVR testu (mm)

$M$  - oznaka meritve na Mooneyjevem viskozimetru

$L/S$  - oznaka uporabe velikega/majhnega rotorja na Mooneyjevem viskozimetru

$t_1$  - oznaka za čas predgrevanja zmesi na Mooneyjevem viskozimetru (min)

$t_2$  - oznaka za čas merjenja Mooneyjeve viskoznosti (min)

$A$  - predeksponentni faktor (enote »k« v Arrheniusovi enačbi, variacije glede na red reakcije)

$E_A$  - aktivacijska energija kemijske reakcije (J/mol)

$R$  - splošna plinska konstanta (8,314 J/molK)

$T$  - temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  ali K)

$\sigma_m$  - natezna trdnost (MPa)

$\varepsilon_{tb}$  - raztezek pri pretrgu (%)

$\sigma_1$  - napetost pri 50% raztezkju (MPa)

$\sigma_2$  - napetost pri 100% raztezkju (MPa)

$\Delta m$  - sprememba mase zaradi abrazije (g)

$\Delta V$  - sprememba volumna zaradi abrazije (mm<sup>3</sup>)

$h$  - višina odboja pri testu odbojne elastičnosti (m)

$H$  - začetna višina kladiva pri testu odbojne elastičnosti (m)

$t_{10}$  - čas doseganja 10 % vulkanizacije (min)

$t_{90}$  - čas doseganja 90 % vulkanizacije (min)

$ML$  - minimalna vrednost izmerjenega navora (dNm)

$MH$  - maksimalna vrednost izmerjenega navora (dNm)

## SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

NR - naravni kavčuk  
BR - butadienski kavčuk  
EPDM - etilen-propilenski kavčuk  
ISO - International Standards Organization  
DIN - Deutsches Institut für Normung  
BS - British Standard  
SBR - stiren-butadienski kavčuk  
NBR - sintetični nitrilni kavčuk  
DBL - die Daimler Benz Liefervorschriften, Daimler predpisi  
DVR - der Druckverformungsrest, trajna tlačna deformacija  
CS - compression set, trajna tlačna deformacija  
ODR - oscillating disc rheometer, oscilacijski reometer  
DSC - differential scanning calorimetry, diferenčna dinamična kalorimetrija  
PI - poliizopren, osnovni gradnik NR  
ENB - 5-etildien-2-norbornen, molekula diena v EPDM  
DCPD - diciklopentandien, molekula diena v EPDM  
VNB - 5-vinil-2-norbornen, molekula diena v EPDM  
ESD - equivalent spherical diameter, ekvivalentni sferični premer  
SSA - specific surface area, specifična površina delcev  
BET - Brunauer-Emmet-Teller adsorpcijska analitska metoda  
2D - dvodimenzionalno  
HAF - high abrasion furnace, tip saj  
FEF - fast extrusion furnace, tip saj  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
TESPT - bis[3-(trietoksisilil)propil]tetrasulfid, kompatibilizator  
GCC - ground calcium carbonate, mleti kalcijev karbonat  
PCC - precipitated calcium carbonate, oborjeni kalcijev karbonat  
UV - ultravijolična svetloba  
77PD - N,N'-Bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamin, antioksidant  
PPDTZ - tris-(N-dimetilpentil-p-fenilendiamin)-N,N',N"-1,3,5-triazin, antioksidant  
TMPPD - N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamin, antioksidant  
IPPD - N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin, antioksidant  
TMQ - 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin, antioksidant  
SP - primer fenolnega antioksidanta  
MB - primer heterocikličnega antioksidanta  
MMB - primer heterocikličnega antioksidanta  
MBZ - primer heterocikličnega antioksidanta  
MMBZ - primer heterocikličnega antioksidanta  
TNP - primer fosfitnega antioksidanta  
EV - efficient vulcanization system, učinkovit vulkanizacijski sistem  
SEV - semi-efficient vulcanization system, delno učinkovit vulkanizacijski sistem  
CV - conventional vulcanization system, konvencionalni vulkanizacijski sistem

Phr - parts per hundred, masa komponente na 100 enot osnovnega kavčuka  
TBBS - N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamid, pospeševalec vulkanizacije  
CBS - N-cikloheksil-2-benzotiazol-sulfenamid, pospeševalec vulkanizacije  
VGC - viscosity gravity constant, viskoznostna konstanta naftnih derivatov  
DBP - dibutil ftalat, sintetično olje  
DOP - dioktil ftalat, sintetično olje  
DIOP - diizooktil ftalat, sintetično olje  
HB - trdota po Brinellovi lestvici  
HV - trdota po Vickersovi lestvici  
IRHD - international rubber hardness degree, trdotna lestvica  
ShA - Shore A trdotna lestvica  
ERP - enterprise resource planning system, programska oprema za načrtovanje virov  
poslovne organizacije  
TMTD - tetrametiltiuram disulfid, pospeševalec  
TBzTD - tetrabenziltiuram disulfid, pospeševalec

## PRILOGE

## Priloga 1: TDS referenčnega NR materiala



OB-R.TDS.01/2017

## TECHNICAL DATA SHEET

Issue date: 29.5.2018

|                                                                  |                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Compound:</b><br><b>Compound ID:</b><br><b>Specification:</b> | <b>Polymer:</b> NR<br><b>Vulcanization type:</b> sulfur<br><b>Colour:</b> black |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|

|                           |        |        |
|---------------------------|--------|--------|
| <b>Curing conditions:</b> | 160 °C | 10 min |
|---------------------------|--------|--------|

| Technical property:                          | Test method:                     | Unit:             | Required value: | Tested value: | Remarks: |
|----------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|---------------|----------|
| Hardness                                     | DIN EN ISO 868                   | ShA               | 60 ± 3          | 60,8          |          |
| Density                                      | DIN EN ISO 1183-1 A              | g/cm <sup>3</sup> | ±0,02           | 1,11          |          |
| Tensile strength                             | ISO 37, S2                       | MPa               | min. 16         | 18,11         |          |
| Elongation at break                          | ISO 37, S2                       | %                 | min. 400        | 453,94        |          |
| Modul 100%                                   | ISO 37, S2                       | MPa               |                 | 2,57          |          |
| Tear resistance                              | DIN ISO 34-1; B/b                | [N/mm]            | min. 14         | 29,03         |          |
| Tear resistance                              | DIN ISO 34-1; A                  | [N/mm]            | min. 9          | 12,65         |          |
| Low temperature resistance (T <sub>g</sub> ) | DBL 5555                         | °C                | min. -40°C      | < -40°C       |          |
| CS 22h/70°C                                  | DIN ISO 815 method B, specimen B | %                 | max. 30%        | 25            |          |
| Light resistance                             | DBL 5555, 850h, S2               | /                 | 0               | 0             |          |
| Ozone resistance                             | ISO 1431-1 A, DBL 5555           | /                 | 0               | 0             |          |
| <b>Hot air ageing [1000h/70°C]</b>           |                                  |                   |                 |               |          |
| Hardness change                              | DIN EN ISO 868                   | ΔShA              | -2/+14          | 7,5           |          |
| Tensile strength                             | ISO 37, S2                       | MPa               | min. 14         | 15,09         |          |
| Tensile strength change                      | ISO 37, S2                       | %                 | ± 30            | -16,68        |          |
| Elongation at break                          | ISO 37, S2                       | %                 | min. 200        | 363,35        |          |
| Elongation at break change                   | ISO 37, S2                       | %                 | ± 50            | -19,96        |          |

**Remarks**

Slika 54: TDS referenčnega NR materiala [51]

**Priloga 2: Primer izpisa formulacije zmesi**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Recipe      | Date:<br>25.10.2024 |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|----------------|-------|------------------------|--|--|--|------------------------|--|--|--|---------------------|--|--|--|-------------------|--|--|--|----------|--|--|--|-----------------|--|--|--|-----------------|--|--|--|----------------------|--|--|--|------------------------|--|--|--|---------------|--|--|--|-------------------|--|--|--|------------------------------------|--|--|--|------------------------------------|--|--|--|----------------------------|--|--|--|-----------------------------------|--|--|--|-------------------------------------|--|--|--|------------------------------------|--|--|--|-------------|--|--|--|-------------|--|--|
| Compound ID:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| Compound name:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr style="background-color: #cccccc;"> <th>Description</th> <th>ID</th> <th>HT Material Id</th> <th>[phr]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>KEM.NR. SMR / SVR CV50</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.CARBON BLACK N 550</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.OIL NEUTRAL 100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.6PPD DUSANTOX</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM. TMQ</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM. Dusanox 86</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.ANTILUX 654</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM. VULKAZON AFS/LG</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.CHIMASORB 2020 FDL</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.VEALUB 42</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM. STEARIC ACID</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.ZnOAKTIV 80EF140Deltagran WHIT</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.S 80 GE F 140 Deltagran YELLOW</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.MBTS 80 GE F 140 GREEN</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.RETARDER EV 80 GE F 140 NATUR</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.TBzTD 80 GE F140 Deltagran NATU</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>KEM.DTDM 80 GE F140 Deltagran NATU</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Total [phr]</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table> | Description | ID                  | HT Material Id | [phr] | KEM.NR. SMR / SVR CV50 |  |  |  | KEM.CARBON BLACK N 550 |  |  |  | KEM.OIL NEUTRAL 100 |  |  |  | KEM.6PPD DUSANTOX |  |  |  | KEM. TMQ |  |  |  | KEM. Dusanox 86 |  |  |  | KEM.ANTILUX 654 |  |  |  | KEM. VULKAZON AFS/LG |  |  |  | KEM.CHIMASORB 2020 FDL |  |  |  | KEM.VEALUB 42 |  |  |  | KEM. STEARIC ACID |  |  |  | KEM.ZnOAKTIV 80EF140Deltagran WHIT |  |  |  | KEM.S 80 GE F 140 Deltagran YELLOW |  |  |  | KEM.MBTS 80 GE F 140 GREEN |  |  |  | KEM.RETARDER EV 80 GE F 140 NATUR |  |  |  | KEM.TBzTD 80 GE F140 Deltagran NATU |  |  |  | KEM.DTDM 80 GE F140 Deltagran NATU |  |  |  | Total [phr] |  |  |  | Formulacija |  |  |
| Description                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ID          | HT Material Id      | [phr]          |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.NR. SMR / SVR CV50                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.CARBON BLACK N 550                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.OIL NEUTRAL 100                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.6PPD DUSANTOX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM. TMQ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM. Dusanox 86                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.ANTILUX 654                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM. VULKAZON AFS/LG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.CHIMASORB 2020 FDL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.VEALUB 42                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM. STEARIC ACID                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.ZnOAKTIV 80EF140Deltagran WHIT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.S 80 GE F 140 Deltagran YELLOW                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.MBTS 80 GE F 140 GREEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.RETARDER EV 80 GE F 140 NATUR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.TBzTD 80 GE F140 Deltagran NATU                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| KEM.DTDM 80 GE F140 Deltagran NATU                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| Total [phr]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |
| Remarks:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |             |                     |                |       |                        |  |  |  |                        |  |  |  |                     |  |  |  |                   |  |  |  |          |  |  |  |                 |  |  |  |                 |  |  |  |                      |  |  |  |                        |  |  |  |               |  |  |  |                   |  |  |  |                                    |  |  |  |                                    |  |  |  |                            |  |  |  |                                   |  |  |  |                                     |  |  |  |                                    |  |  |  |             |  |  |  |             |  |  |

Slika 55: Primer izpisa formulacije zmesi [51]

## Priloga 3: Primer izpisa tehtalne karte

| <br>OB_R11_003_01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>Tehtalna karta</b>               |                             | Datum:<br>25.10.2024                                |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|--|-------|------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|--|------------------------|-------------|--|--|------------------------|--|--|---------------------|--|--|-------------------|--|--|----------|--|--|-------------------|--|--|-----------------|--|--|----------------------|--|--|------------------------|--|--|---------------|--|--|-------------------|--|--|-------------------------------------|--|--|------------------------------------|--|--|----------------------------|--|--|-----------------------------------|--|--|-------------------------------------|--|--|-------------------------------------|--|--|-------|--|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                     |                             | Naročnik:                                           |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
| Zmes:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Delovni nalog:                      | Projekt:                    |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
| <table border="1"> <thead> <tr> <th>Ident</th> <th>Opis</th> <th>Masa za pripravo osnove [g]</th> <th>Masa kemikalije za domešavanje [g/1000,00 g osnove]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td></td><td>KEM.NR. SMR / SVR CV50</td><td rowspan="20" style="text-align: center; vertical-align: middle; font-size: 2em;">Formulacija</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.CARBON BLACK N 550</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.OIL NEUTRAL 100</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.6PPD DUSANTOX</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM. TMQ</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM. Dusan tox 86</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.ANTILUX 654</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM. VULKAZON AFS/LG</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.CHIMASORB 2020 FDL</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.VEALUB 42</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM. STEARIC ACID</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.ZnOAKTIV 80EF140Deltagran WHITE</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.S 80 GE F 140 Deltagran YELLOW</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.MBTS 80 GE F 140 GREEN</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.RETARDER EV 80 GE F 140 NATUR</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.TBzTD 80 GE F140 Deltagran NATU</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>KEM.DTDM 80 GE F140 Deltagran NATUR</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>VSOTA</td><td></td></tr> </tbody> </table> |                                     |                             |                                                     |  | Ident | Opis | Masa za pripravo osnove [g] | Masa kemikalije za domešavanje [g/1000,00 g osnove] |  | KEM.NR. SMR / SVR CV50 | Formulacija |  |  | KEM.CARBON BLACK N 550 |  |  | KEM.OIL NEUTRAL 100 |  |  | KEM.6PPD DUSANTOX |  |  | KEM. TMQ |  |  | KEM. Dusan tox 86 |  |  | KEM.ANTILUX 654 |  |  | KEM. VULKAZON AFS/LG |  |  | KEM.CHIMASORB 2020 FDL |  |  | KEM.VEALUB 42 |  |  | KEM. STEARIC ACID |  |  | KEM.ZnOAKTIV 80EF140Deltagran WHITE |  |  | KEM.S 80 GE F 140 Deltagran YELLOW |  |  | KEM.MBTS 80 GE F 140 GREEN |  |  | KEM.RETARDER EV 80 GE F 140 NATUR |  |  | KEM.TBzTD 80 GE F140 Deltagran NATU |  |  | KEM.DTDM 80 GE F140 Deltagran NATUR |  |  | VSOTA |  |
| Ident                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Opis                                | Masa za pripravo osnove [g] | Masa kemikalije za domešavanje [g/1000,00 g osnove] |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.NR. SMR / SVR CV50              | Formulacija                 |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.CARBON BLACK N 550              |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.OIL NEUTRAL 100                 |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.6PPD DUSANTOX                   |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM. TMQ                            |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM. Dusan tox 86                   |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.ANTILUX 654                     |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM. VULKAZON AFS/LG                |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.CHIMASORB 2020 FDL              |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.VEALUB 42                       |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM. STEARIC ACID                   |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.ZnOAKTIV 80EF140Deltagran WHITE |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.S 80 GE F 140 Deltagran YELLOW  |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.MBTS 80 GE F 140 GREEN          |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.RETARDER EV 80 GE F 140 NATUR   |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.TBzTD 80 GE F140 Deltagran NATU |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KEM.DTDM 80 GE F140 Deltagran NATUR |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | VSOTA                               |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |
| <b>Opombe</b><br>Chimasorb [ ] ima visoko T tališča, grund mešaj do 150°C, drži Tmax 1 min.<br>Mastificiranje NR --> olje + 1/2 saj, mešanje do 80°C--> ohranjevala + 2/2 saj mešanje do 120-130 °C --> čiščenje, mešanje do 140 °C --> izmet<br>Priporočen čas mešanja: 480 s                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |                             |                                                     |  |       |      |                             |                                                     |  |                        |             |  |  |                        |  |  |                     |  |  |                   |  |  |          |  |  |                   |  |  |                 |  |  |                      |  |  |                        |  |  |               |  |  |                   |  |  |                                     |  |  |                                    |  |  |                            |  |  |                                   |  |  |                                     |  |  |                                     |  |  |       |  |

Slika 56: Primer izpisa tehtalne karte [51]

## Priloga 4: Primer izpisa laboratorijske naročilnice

|                                                                                   |                                     |                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
|  | <b>Interno naročilo Laboratorij</b> | Datum naročila:<br>25.10.2024 |
| Oznaka:<br>OB R11 001 02                                                          |                                     |                               |

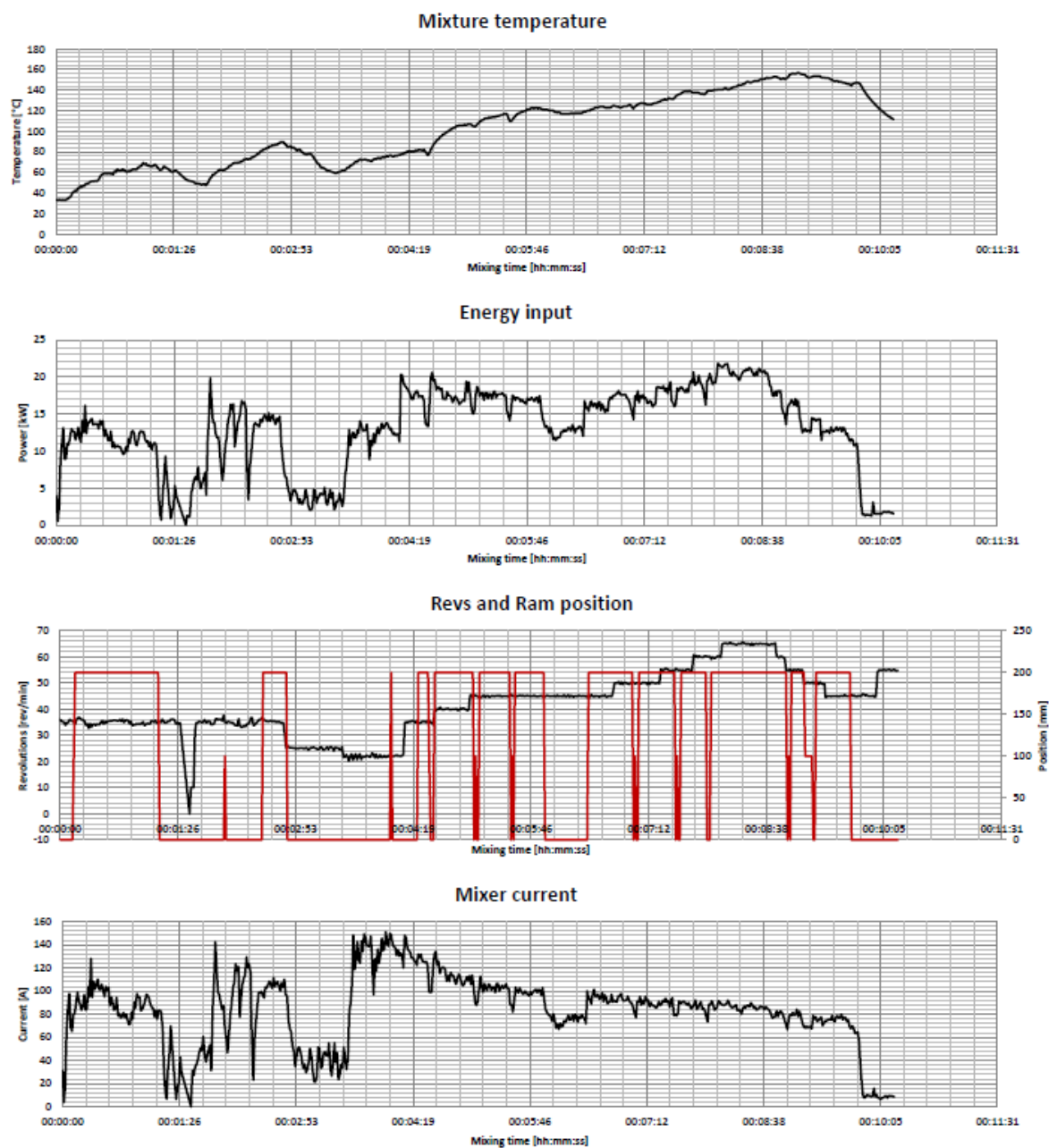
|                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| Naročnik<br>Projekt<br>Oddelek | Rok izvedbe<br>Prioriteta |
|--------------------------------|---------------------------|

ID Zmesti:  
 Delovni nalog:  
 Kratek opis:      Razvoj NR/EPDM zmesi za bushinge (DBL 5558.45) - Jernej MAG  
  
 Pogoji vulkanizacije:      160 °C                      10 min

| Izvajalec | Skupina testov       | Standard            | Enota             | Zahteva             | Datum izvedbe |
|-----------|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------|
|           | Hardness             | DIN EN ISO 868      | ShA               | 60 ± 3              |               |
|           | Density              | DIN EN ISO 1183-1 A | g/cm <sup>3</sup> | as per sample ±0,02 |               |
|           | Tensile strength     | ISO 37-2            | MPa               | min. 16             |               |
|           | Elongation at break  | ISO 37-2            | %                 | min. 400            |               |
|           | Modul 50%            | ISO 37-2            | MPa               |                     |               |
|           | Modul 100%           | ISO 37-2            | MPa               |                     |               |
|           | RHEOMETER 180°C/6min |                     |                   |                     |               |
|           | ML                   |                     |                   |                     |               |
|           | MH                   |                     |                   |                     |               |
|           | t10                  |                     |                   |                     |               |
|           | t90                  |                     |                   |                     |               |

Pripombe/Navodila/Komentarji

Slika 57: Primer izpisa laboratorijske naročilnice [51]

**Priloga 5: Primer izpisa mešalnih parametrov***Slika 58: Primer izpisa mešalnih parametrov [51]*

## Priloga 6: Nastavna kartica stroja (LWB30)

| SILIKO                         |                                                     | NASTAVNA KARTICA STROJA |                            |                 |                                   | Avtor:     |             |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| Oznaka: OB_R04_002_00          |                                                     | Odobril:                |                            | Pregledal:      |                                   |            |             |
| PODATKI O IZDELKU              |                                                     | Izdelal:                |                            | Datum:          |                                   | 8.5.2019   |             |
| Naziv izdelka                  |                                                     |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Siliko ident                   |                                                     |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Kupčev ident                   |                                                     |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Številka orodja                |                                                     |                         |                            | Številka vložka |                                   |            |             |
| Število gnezd                  | 2+2                                                 |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Neto teža kosa (g)             | 48,44/55,36                                         |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Bruto teža kosa (g)            | 33,70/40,68                                         |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Stroj                          | LWB 45                                              |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| Material                       |                                                     |                         |                            | Z.NR/BR.50      |                                   |            |             |
| OPOMBA                         | DEJANSKA TEMPERATURA ORODJA NE SME PRESEGATI 170°C! |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| IZDELAVA KOŠOV NA LWB 30/1     |                                                     |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| BRIZG                          |                                                     | 1. stopnja              | 2. stopnja                 | 3. stopnja      | 4. stopnja                        | 5. stopnja | 6. stopnja  |
| Nastavitev brizga              | mm                                                  | 233 ±5%                 | ±5%                        | ±5%             | ±5%                               | ±5%        | ±5%         |
| Hitrost brizga                 | %                                                   | 20 ±20%                 | ±20%                       | ±20%            | ±20%                              | ±20%       | ±20%        |
| Sila brizga                    | bar                                                 | 250 ±10%                | ±10%                       | ±10%            | ±10%                              | ±10%       | ±10%        |
| Sila naknadnega tl.            | bar                                                 | 250 ±10%                |                            |                 |                                   |            |             |
| Čas naknadnega tl.             | s                                                   | 3 ±5%                   | SILA ZAPIRANJA bar 175 ±5% |                 |                                   |            |             |
| Čas brizga                     | s                                                   | 24 ±10%                 |                            |                 |                                   |            |             |
| Zakasnitev brizga              | s                                                   | 2 ±1s                   |                            |                 |                                   |            |             |
| Čas grupe na orodju            | s                                                   | 35 ±10%                 |                            |                 |                                   |            |             |
| Preklop volumen nakn. tl.      | mm                                                  | 8,4 ±5%                 |                            |                 |                                   |            |             |
| Razbre. po doziranju*1         | mm                                                  | 2 ±10%                  |                            |                 |                                   |            |             |
| Razbre. pred doziranjem*2      | mm                                                  | 2 ±10%                  |                            |                 |                                   |            |             |
| Obrati polža                   | O/min                                               | 60 ±5ob.                |                            |                 |                                   |            |             |
| Vrtilni moment                 | bar                                                 | /                       |                            |                 |                                   |            |             |
| Zakasnitev plastificiranja     | s                                                   | 10 ±5s                  |                            |                 |                                   |            |             |
| VULKANIZACIJSKI ČAS            | s                                                   | 210 ±5s                 |                            |                 |                                   |            |             |
| ČAS CIKLUSA                    | s                                                   | 280 ±5s                 |                            |                 |                                   |            |             |
| VAKUUM (DA/NE)                 |                                                     | DA                      |                            |                 |                                   |            |             |
| Čas delovanja vakuumu          | s                                                   | 40 ±2s                  |                            |                 |                                   |            |             |
| *1 Po-sesanje; *2 Dekompresija |                                                     |                         |                            |                 |                                   |            |             |
| TEMPERATURE                    |                                                     | Nastavljene             |                            |                 | Dejanske                          |            |             |
|                                |                                                     | Levo/Zunaj              | Sredina                    | Desno/Znot.     | Levo/Zunaj                        | Sredina    | Desno/Znot. |
| Nepremična plošča (zg)         | °C                                                  | 178 ±5                  | ±5                         | 178 ±5          | 167 ±5                            | ±5         | 167 ±5      |
| Premična plošča (sp)           | °C                                                  | 175 ±5                  | ±5                         | 175 ±5          | 166 ±5                            | ±5         | 166 ±5      |
| *Dodatno gretje1               | °C                                                  | ±5                      | ±5                         | ±5              | ±5                                | ±5         | ±5          |
| *Dodatno gretje2               | °C                                                  | ±5                      | ±5                         | ±5              | ±5                                | ±5         | ±5          |
| Dize                           | °C                                                  | ±5                      | ±5                         | ±5              | ±5                                | ±5         | ±5          |
| Hladni kanal                   | °C                                                  | ±5                      | ±5                         | ±5              | ±5                                | ±5         | ±5          |
| Polž                           | °C                                                  |                         | 90 ±5                      |                 |                                   |            |             |
| Bat                            | °C                                                  |                         | 90 ±5                      |                 | *dopiši: jedro, vmesna plošča,... |            |             |

Slika 59: Nastavna kartica stroja (LWB30) [51]