

**UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE
DEPARTAMENTI I PRODHIM MENAXHIMIT**

DISERTACION

**I Paraqitur në kuadër të mbrojtjes së gradës
“DOKTOR”**

**“Zhvillimi i Metodave Standarde të Investigimit
të Strukturave tekstile nëpërmjet Metodave
Analitike të avancuara: FT-IR ATR, DSC, SEM-
EDX”**

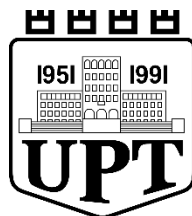
Kandidati Shkencor

M. Sc. Kreshnik **HAKRAMA**

Udhëheqësi Shkencor

Prof. Dr. Genti **GUXHO**

Tiranë, 2022



**UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE
DEPARTAMENTI I PRODHIM MENAXHIMIT**

Disertacioni

i

Paraqitur nga

Z.Kreshnik HAKRAMA

Për marrjen e gradës shkencore

DOKTOR

**Tema :“Zhvillimi i Metodave Standarde të Investigimit të Strukturave
tekstile nëpërmjet Metodave Analitike të avancuara: FT-IR ATR, DSC, SEM-
EDX”**

Udhëheqës Shkencor: Prof. Dr. Genti GUXHO

Mbrohet më dt.27/01/2022 përpara jurisë:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Prof. Dr. VLADIMIR KASEMI | Kryetar |
| 2. Prof. Asoc.Dr. SHPRESA CACLLI | Anëtar |
| 3. Prof. Asoc. BLERINA KOLGJINI | Anëtar |
| 4. Prof. Dr. VLADIMIR NIKA | Anëtar(opponent) |
| 5. Prof. Dr. YLLI SHEHU | Anëtar(opponent) |

CERTIFIKATË

Deklaroj se punimi që vijon është puna ime origjinale. Të gjitha të dhënat e tjera të marra nga burime të ndryshme janë cituar nëpërmjet referencave.

Kreshnik HAKRAMA

*Ekspert është ai njeri që ka bërë të gjithë gabimet
e mundshme në një hapsirë shumë të vogël.*

Niels Bohr (1885-1962) dhe cituar nga Edward Teller më
10 Tetor 1972 tek "Fjalori i Citimeve
Shkencore" redaktuar nga A.L.Mackay

FALËNDERIME

Punimi i Dizertacionit për Doktoraturë kërkon mund dhe përkushtim të madh i cili nuk mund të realizohej pa përkrahjen e njerëzve më të dashur.

U jam mirënjohës dhe falënderoj pafund të gjithë ata që më kanë mbështetur gjatë gjithë rrugëtimit tim studimor. Është shumë e vështirë të gjej fjalët e duhura për të shprehur falënderime dhe mirënjohje ndaj Prof.Dr. Genti Guxho, i cili në mënyrë të vazhdueshme më përcillte hap pas hapi drejt studimit të këtij punimi me mbështetjen, inkurajimin dhe udhëzimet e vlefshme të cilat synonin drejt ngritjes së nivelit të punimit.

Një falënderim i veçantë shkon për Prof.Dr. Spiro Drushku, Prof.Asoc. Eldi Liço të cilët kontribuan me njohurit dhe eksperiencën e tyre, në përfundimin me sukses të kryerjes së rezultateve të këtij punimi.

Me shumë kënaqësi do të doja të shprehja falënderimet e mia të sinqerta për të gjithë kolegët e mi të Departamentit të Tekstilit dhe Modës, të cilët direkt ose indirekt janë bërë pjesë e punës sime, në realizimin e këtij punimi.

Falënderime shkojnë edhe për Stafin e Laboratorit Doganorë, me të cilët kam kryer pjesën eksperimentale dhe kam ndarë disa nga aspektet praktike më të rëndësishme të zbatimit të këtyre metodave.

Dhe krejt në fund, një falënderim shumë të sinqertë ja kushtoj familjes sime, të cilët më mbështeten gjatë kohës së studimeve me dashurin e tyre, durimin dhe kurajon si dhe duke më dhënë forcë për të përfunduar me sukses këtë punim.

ABSTRAKT

Gomat janë objekte komplekse që përbëhen nga shumë pjesë të ndryshme, ku secila prej tyre ka një formulim specifik. Ato përfshijnë polimere natyrale ose sintetike, karbon të zi, çelik, vajra të shpërndarë, squfur për procesin e vullkanizimit ose lidhjes, aditivë organikë dhe inorganik, madje edhe fibra qelqi. Hetimi i tyre paraqet vështirësi në identifikim për shkak të strukturës së tyre komplekse.

Në Industrinë e Riciklimit të Gomave, hasim problemin e kontrollit të cilësisë, i cili është i vështirë për shkak të mungesës së tretshmërisë së grimcave të gomës, si dhe mjeteve të kufizuara teknike të këtyre industrive. Studimi synon të investigoj strukturën dhe përbërjen e grimcave gomoze të ricikluara, të përdorura në terren me bar artificial si mbushës.

Studimi u fokusua në zhvillimin e metodave standarde të investigimit duke përdorur tre teknika instrumentale dhe analitike, si dhe studimin e ndryshimeve morfologjike që ato kanë pësuar gjatë procesit të riciklimit dhe ndikimin e aditivëve në to. Një nga çështjet më të rëndësishme, veçanërisht në Shqipëri është të provosh që këto materiale riciklohen.

Teknika FT-IR me ATR, është një teknikë analize që jep informacion për lidhjen kimike ose strukturën molekulare të materialeve. Analiza e kalorimetrisë diferenciale me skanim DSC, do të japi informacion në lidhje me përbërjen në granula gomëzave. Ajo është një teknikë thelbësore për të matur përgjigjen e varur nga temperatura ose koha e ndryshimeve fizike dhe kimike që ndodhin në materiale. Nëpërmjet imazheve të ofruara nga SEM ne mund të studiojmë mikrostrukturën e mostrave tona. Gjithashtu, pas kryerjes së një analize të spektrit EDX, ne vëzhguam aditivë në materialet e riciklueshme.

Fjalët çelës: Gomë e ricikluar, Spektroskopia me vibrim infra të kuqe dhe transformimi Fourier FTIR e pajisur me sistemin ATR, kalorimetria diferenciale me skanim (DSC), mikroskopi elektronik skanues (SEM), dhe analiza e shpërndarjes së energjisë (EDS). Bari artificial sintetik, ngrohje dhe ftohje.

ABSTRACT

Tires are complex objects that consist of many different parts, each with a specific formulation, and include natural or synthetic polymers, carbon black, steel, dispersed oils, sulfur for the vulcanization or bonding process, organic additives and inorganic, even fiberglass. Their investigation presents difficulties in identifying them, due to their complex structure.

Their investigation presents difficulties in identifying them, due to their complex structure. In the Tire Recycling Industry we encounter the problem of quality control, which is difficult due to the lack of solubility of rubber particles, as well as the limited technical tools of these industries. The study aims to investigate the structure and composition of recycled rubber particles, used in the field with artificial grass as filler.

The study focused on the development of standard investigation methods using three instrumental and analytical techniques, as well as the study of morphological changes they have undergone during the recycling process and the impact of additives on them. One of the most important issues, especially in Albania, is to prove that these materials are recycled.

Via FT-IR with ATR, is an analysis technique that provides information on the chemical bond or molecular structure of materials, DSC scan differential calorimetry analysis will provide information about the composition in the rubber granules, is an essential technique to measure the response dependent on the temperature or time of physical and chemical changes occurring in the materials. Through the images provided by SEM we can study the microstructure of our samples. Also, after performing an EDX spectrum analysis, we observed additives in recyclable materials.

Keywords: Recycled rubber, Infrared vibration spectroscopy and Fourier transform FTIR equipped with ATR system, Differential scanning calorimetry (DSC), Scanning electron microscopy (SEM), and Power distribution analysis (EDS). Synthetic artificial grass, heating and cooling.

PËRMBAJTJA

ABSTRAKT	vi
ABSTRACT	vii
LISTA E PUBLIKIMEVE	x
PËRMBAJATJA E FIGURAVE	xi
PËRMBAJTJA E TABELAVE	xii
LISTA E SHKURTIMEVE DHE SIMBOLEVE	xiii
PËRMBLEDHJE	xv
Qëllimi i studimit.....	xvii
Objektivat.....	xiv
Metodika e studimit.....	xviii

KAPITULLI 1 MORFOLOGJIA E MATERIALEVE POLIMERIKE

1.1 Hyrje.....	1
1.2 Polimeret amorfe.....	3
1.3 Polimeret gjysëm kristaline.....	3
1.4 Polimeret e lëngëta kristaline.....	4
1.5 Materialet polimerike shumëfazore.....	4

KAPITULLI 2 MATERIALET E MARRA NË STUDIM

2.1 Hyrje.....	6
2.1.1 Goma.....	6
2.1.2 Vetitë e gomave.....	7
2.1.2.1 Përzierja.....	9
2.1.2.2 Formimi.....	9
2.1.2.3 Vullkanizimi.....	9
2.1.2.4 Përdorimi i gomës natyrale dhe sintetike në rrota automjetesh.....	10
2.1.5 Fillers (mbushësit, plotësuesit).....	10

KAPITULLI 3 KARAKTERIZIMI I MATERIALEVE POLIMERIKE

3.1 Hyrje.....	12
3.2 Teknikat e përgjithshme.....	12
3.3 Teknikat mikroskopike.....	13
3.4 Metodot e përgatitjes së kampionit.....	14
3.5 Aplikimi i mikroskopisë së polimereve.....	15
3.6 Teknikat mikroskopike në zhvillim.....	15

KAPITULLI 4 METODAT E KARAKTERIZIMIT TË MATERIALEVE GOMAVE

4.1 Hyrje.....	17
4.2 Parimet Mënyrat e zakonshme të vibrimit.....	18
4.3 Bashkveprimet në çift.....	22
4.4 Përcaktimi i kristalitetit dhe dendësisë në sistemet polimerike.....	23
4.5 Orientimi i zinxhirëve të polimerit.....	24

4.6.Kalibrimi i paisjes FTIR-ATR.....	24
4.6.1Identifikimi.....	24
4.6.2.Sipërfaqja ATR.....	26
4.7.Karakterizimi i materialeve polimerike dhe gomave nëpërmjet metodës FTIR-ATR.....	32
4.7.1.Polietileni (PE).....	32
4.7.2.Polibutadieni dhe poliizopreni.....	33
4.7.3.Kopolimere stireni-butadien (SBR).....	34
4.8.Metoda e analizës termike (DSC).....	36
4.9.Metoda e Mikroskopis me Skanim Elektronik (SEM EDX).....	39
4.9.1.Mikroanaliza me rreze X.....	40
4.9.2.Analiza sasiore EDX.....	40
4.9.3Mikroanaliza me rreze X me Shpërhapja në kënd të gjerë (EDX)	42
KAPITULLI 5 MATERIALET DHE APARATURAT	
5.Hyrje.....	45
5.1.Materiale dhe metodat e përdorura.....	45
KAPITULLI 6 PJESA EKSPERIMENTALE	
6.Ivestigimi i Materialeve Gomave shqiptar.....	65
6.1.Investigimi i Grimcave gomoze me metodën e Spektroskopisë FT-IR me ATR.....	65
6.2.Investigimi i Grimcave gomoze me metodën e Analizës termike e Kalorimetrin me Skanim (DSC).....	72
6.3Investigimi morfologjik i Grimcave gomoze me metodën e mikroskopisë Elektronike me Skanim të pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë SEM-EDX.....	81
KAPITULLI 7 VALIDIMI I METODAVE	
7.1Hyrje.....	75
7.2. Parimet që përdoren në vlefshmërinë e metodës.....	75
7.3Vlefshmëria	77
7.4 Analiza e vlefshmërisë së metodës FT-IR me ATR, DSC, SEM.....	78
KONKLuzionet	83
LITERATURA	87

LISTA E PUBLIKIME

1. **Kreshnik Hakrama**, Genti Guxho, “Interanational Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, IJRSET”, “*DSC Analyses of Rubber Granules used in Artificial Truf System*” ISSN (Online): 2319- 8753 dhe ISSN (Print): 2347 -6710 Volume 7, Issue , 4 Aprile 2018 India.
2. **Kreshnik Hakrama**, Genti Guxho, JNTS Journal of Natural and technical sciences (Pubished by Academy of Scences of Albania), “*Structure Analyses of Recycled Rubber by using Vibrationinfra red Spectroscopy method, equipped with ATR system*”, Publikimi JNTS No 44 / 2017 (XXII) ISSN 2074-0867 (pg159), 2017, Tirane, Albania.
3. **Kreshnik Hakrama**, Genti GUXHO, Eldi LIÇO, Zastita Materijala 58 Broj 2 “*Morphological and chemical study of recycled synthetic rubber tire crumbs by using Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Analysis*”, ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585 (pg 222 - 227), 2017, Beograd, Serbia.
4. **Kreshnik Hakrama**, Genti Guxho, Klodian Dhoska “VII INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE MATERIAL SCIENCE” “NONEQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS”, “*Structure studding of recycling rubber materials through Infrared with ATR, DSC and scanning electron microscopy and energy dispersive analysis (SEM)*” ISSN: (Print) 2367-749X ISSN: (Online) 2534-8477 SEPTEMBER, 2021, VARNA, BULGARIA
5. **Kreshnik Hakrama**, Indrit Vozga, Kreshnik Hakrama, JNTS Journal of Natural and technical sciences (Pubished by Academy of Scences of Albania), “Nanocages and nanotubes: organic / inorganic hybrides in biosensors”, Publikimi JNTS No 43 / 2017 (XXII) ISSN 2074-0867 (pg163-174), 2017, Tirane, Albania.

PËRMBAJTJA E FIGURAVE

Figura 1.1 Seksion i hollë i najlonit me vëllim të kristalizuar, në dritë të polarizuar shfaq teksturë të shndritshme sferulitike. Në zmadhime të mëdha shihet një karakteristikë klasike Maltese tërthore, me krahë të zinj të kryqëzuar të drejtuar në pozicionin e polarizuesve të kryqëzuar. (A) kampioni ishte kristalizuar në mënyrë izotermike dhe shfaq sferulite të mëdha. Kampioni i pjekur gjatë kristalizimit (B) jep sferulite të mëdha të rrethuara nga sferulite më të vogla.....	4
Figura 2.1. Struktura e gomës së vullkanizuar.....	9
Figura 2.2. Përbërja e gomës së vullkanizuar.....	10
Figura 4.1. Spektrometer Brucker Tensor 27 me sistemin ATR (ATR-FTIR).....	18
Figura 4.2. Molekula dyatomike a. jo-lineare, b. lineare.....	18
Figura 4.3. Tri mënyrat e vibrimit për molekulën e ujit.....	19
Figura 4.4. Mënyrat e vibrimit të molekulës së CO ₂	20
Figura 4.5. Mënyrat e vibrimit të grupit CH ₂	21
Figura 4.6. Mënyrat e tendosjes simetrike dhe asimetrike.....	22
Figura 4.7: Kurba e kalibrimit të kopolimerit polistiren- në gome SBR duke përdorur Thithja e lartësisë së pikut 699 cm ⁻¹	25
Figura 4.8. Skematizim i valës zbehëse të formuar në sipërfaqen e reflektimit të brendshëm element-kampion. dp përcaktohet si thellësia e penetrimit.....	26
Figura 4.9. Paraqitje grafike e: a) sistem ATR me një reflektim; b) sistem ATR me shumë reflektues.....	31
Figura 4.10. Sekuenca të ndryshme të lidhjes së dyfishtë të polibutadienit të zëvendësuar.....	33
Figura 4.11. Spektrat IR të (a) copolymerit të rastësishëm stiren-butadiene, (b) kopolimer bllok stiren-butadien, dhe (c) polistiren (shkalla e ordnatit të vendosur).....	35
Figura 4.12: Përzgjedhja e brezave për përcaktimin e përbërjes ABS. A, akrilonitrile; butadiene, stirenit.....	35
Figura 4.13: Metodave të zakonshme të analizave termike.....	36
Figura.4.14: Skematizimi i funksionimi të aparaturës DSC.....	37
Figura.4.15. Skematizimi i procesit endo dhe ekzo termik tw aparaturës DSC.....	38
Figura.4.16. Termograma e DSC me të gjithë sinjalet: të rikthyeshëm, të parikthyeshëm dhe total.....	39
Figura 4.17. Skematizim i një spektri të zakonshëm rrezeje X. Vija me pika: rreze X e vazhduar, vija e pandërprerë: pika kulminante karakteristike.....	40
Figura 4.18. Analiza EDX sasiore nëpërmjet korigjimit ZAF.....	42

Figura 4.19. Pamjet SE, pamje e EDB dhe hartimi i rrezeve X të C, O, Br, Os, Sb (sipërfaqe e prerë përgatitje të TEM të HIPS flakë vonuar me ngjyrosje prej OsO ₄).....	43
Figura: 4.20. Skema e interferencës për rrezet X të devijuara në planet kristalore.....	44
Figura 4.21. Skema e spektrometrit Johnson plotësiht fokusuese me gjatësi valë të shpërndarë: kampioni, kristali dhe detektori janë vendosur në rrethin e Rowland.....	44
Figura 5.1. Spectrometer Bruker Tensor 27 ATR device system.....	46
Figura 5.2. Granulat e grimcave gomoze që përdoren si bmushës në fushat e barit sintetik.....	47
Figura.5.3. Kalorimetria Diferenciale me Skanim Mia 200F.....	48
Figura. 5.4. (Majtas) Skematizim i parimeve të MSE dhe (djathtas), imazh i instrumentit SEM-EDS të përdorur.....	49
Figura 5.5. Spektri i IR i gomës G-1.....	49
Figura 5.6. Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-1. (a), kthesat DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-2.....	50
Figura. 5.7: (majtas) Mikrografë të grimcave të para të gomës ku është fokusuar zona me interes, (djathtas) spektri i rrezeve X i gomës.....	50
Figura. 6.1: Spektri IR i gomës artificiale G-1.....	51
Figura 6.2: Spektri IR i gomës artificiale G-2.....	52
Figura 6.3: Spektri IR i gomës artificiale G-3.....	52
Figura 6.4: Spektri IR i gomës artificiale G-4.....	53
Figura 6.5: Spektri IR i gomës artificiale G-5.....	54
Figura 6.6: Spektri IR i gomës artificiale G-6.....	54
Figura 6.7: Spektri IR i gomës artificiale G-7.....	55
Figura 6.8: Spektri IR i gomës artificiale G-8.....	55
Figura 6.9: Spektri IR i gomës artificiale G-8.....	56
Figura 6.10: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-1..	57
Figura 6.11: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-2	
Figura 6.12: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-2 dhe G-1.....	58
Figura 6.13: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-3.....	59
Figura 6.14: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-4	59
Figura 6.15: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-5..	60
Figura 6.16: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-6	60
Figura 6.17: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-7.....	61
Figura 6.18: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-8.....	62
Figura 6.19: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-8.....	63
Figura 6.20: Grafiku paraqet krahasimet ndërmjet ciklit të ngrohjes së parë dhe të dytë, për të gjitha mostrat e gomave.....	64

Figura 6.21: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin e të gjitha gomave të analizuar.....	65
Figura. 6.22: (majtas) Mikrografë të grimcave të para të gomës ku është fokusuar zona me interes, (djathtas) spektri i rrezeve X i gomës.....	67
Figura. 6.23: (majtas) Mikrografi i grimcës së dytë të gomës dhe, (djathtas) spektri i rrezeve X të gomës dytësore.....	68
Figura. 6.24: (majtas) Mikrografë të grimcës së tretë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X i gomës së tretë.....	69
Figura. 6.25: (majtas) Mikrografë të grimcës së kartërt të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.....	70
Figura. 6.26: (majtas) Mikrografë të grimcë së pestë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.....	71
Figura. 6.27: (majtas) Mikrografë të grimcë së gjashtë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.....	72
Figura. 6.28: (majtas) Mikrografë të grimcë së shtatë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.....	73
Figura. 6.29: (majtas) Mikrografë të grimcë së shtatë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.....	73
Figura. 7.1: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me teperaturën e ngrohjes së parë DSC, për të gjitha gomat.....	79
Figura. 7.2: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me teperaturën e ngrohjes së dytë DSC, për të gjitha gomat.....	79
Figura. 7.3: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me teperaturën e ftohjes DSC, për të gjitha gomat.....	80
Figura. 7.4: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me analiza e peak-eve të spektrit SEM EDX.....	80
Figura. 7.5: Grafiku i mbivendosur i kurbave analiza e peak-eve për të gjitha gomat e matura me tre metodat.....	82

PËRMBAJTJA E TABELAVE

Tabela 1.1: Aplikime të materialeve polimerike.....	2
Tabela 2.1: Identifikimi i karakteristikave të llojeve të ndryshme të gomës.....	7
Tabela 2.2: Përbërja mesatare në përqindje e rrotave të reja dhe të përdorura të makinave për pasagjerë dhe për kamionë.....	10
Tabela 3.1. Teknikat karakterizuese: shkallët e madhësisë.....	13
Tabela 4.1. Zonat ku ndodh absorbimi në varësi të lidhjes.....	22
Tabela 4.2. Analiza IR për kopolimerin akrilnitril C≡N nitril.....	25
Tabela 4.3. Teknikat e kampionizimit për spektroskopinë FT-IR e materialeve polimerike.....	32
Tabela 4.4. Llojet e ndryshme të kristaleve monokromatore të përdorur zakonisht në spektrometrat EDX.....	44
Tabela 5.1. Lista e mostrave të marra për studim.....	45
Tabela 5.1. Lista e mostrave të marra për studim.....	45
Tabela 6.1: Karakteristikat DSC të mostrave të testuara.....	64
Tabela 6.2: Përbërjet kimike të analizës së gomës.....	74
Tabela 7.1: Analize e peak-eve të spektrit të grimcave gomoze me tre metodat.....	79
Tabela 7.2: Elementet e vijës së regresit linear që do të kosiderohen në krahasimin e metodave.....	82

SHKURTIMET DHE SIMBOLEVE

Shkurtime

FT-IR	Spektroskopia infra e kuqe me transformim Furier meATR
SEM	Mikroskopia elektronike me skanim
EDS	Sistemi i shpërndarjes së energjisë
DSC	Kaloria Diferencia me Skanim
SBR	Stirien Butadien

Simbole

Tg	Temperatura e tranzicionit të qelqit
Tc	Temperatura e kristalizimit
Xc	Përqindja e kristalinitetit
ΔH_m	Entalpia e shkrirjes
ΔH_c	Entalpia e kristalizimit
Tm	Temperatura e shkrirjes

PËRMBLEDHJE

Materialet polimer kanë arritur një pozicion jetësor në të gjitha degët e shkencës dhe teknologjisë. Meqenëse zhvillimi i materialeve të reja polimerike është i shtrenjtë, polimerët shpesh përzihen për të përmbushur nevojën e industrisë për materiale me performancë të lartë. Goma natyrale mund të përzihet me Goma stiren-butadien (SBR) për të marrë një performancë të përmirësuar. Çdo vit, mijëra goma zhduken në deponitë dhe poligonet. Sot, në vendet e BE-së flaket tej afërsisht një gomë/vit për çdo banor, ato janë një burim i lirë nga i cili mund të prodhohen goma të grimcuara. Sipas EPA dhe Shoqatës së Prodhuesve të Gomës, rreth 290 milionë goma hidhen në Shtetet e Bashkuara çdo vit. Mbi 80 përqind e tyre (rreth 233 milionë e gomave) ripërdoren ose riciklohen në një farë mënyre. Mbi 16 milion e gomave të vjetra ripërdoren si të riveshura, dmth, ku goma e re është formuar në një gomë të vjetër. Riciklimi i gomave bën të mundur përdorimin e sa më pak naftë dhe burime të tjera sesa janë përdorur për të krijuar një gomë të re. Rreth 56 milionë goma përdoren në projektet e inxhinierisë civile si pllakat e rrugëve dhe përdorimet e tjera inxhinierike. Goma e vullkanizuar, si elastomer, është e vështirë të riciklohet. Prandaj, ekziston nevoja për zhvillimin e metodave të drejtpërdrejta, të shpejta dhe të sakta për të vlerësuar përbërjen e përzierjeve të tilla kur përbërja nuk dihet.

Goma natyrale (NR) është një homopolimer natyror i marrë nga latex, një emulsion qumështi i marrë nga disa lloje bimësh. Për shkak të vetive të saj, goma natyrale (NR) është ndër polimerët më të rëndësishëm për shkak të përdorimit dhe rëndësisë së saj të përhapur në shumë zona industriale. Goma vetë është e ndryshme nga materialet e tjera polimerike sepse duhet të kryqëzohen ose të vullkanizohen dhe të përzihen me disa aditivë si mbushës për të arritur gjendjen e saj. Vullkanizimi i elastomerit prodhon ndryshime të thella në nivelin molekular, për shkak të formimit të urave ose lidhjeve të tërthorta midis zinxhirëve polimer, duke formuar kështu një strukturë tre-dimensionale të ndërlidhur. Ky modifikim prodhon ndryshime të rëndësishme në material pasi vetitë fizike shndërrohen nga të buta, në të dobëta dhe me viskozitet të lartë duke shfaqur po ashtu elasticitet të lartë. Kjo mundëson më pak kapje, pazgjidshmëri dhe rezistencë ndaj vjetërimit të parakohshme, të shkaktuar nga drita, nxehtësia ose faktorë të tjerë. Kopolimer sintetik është përfituar nga polimerizimi i stirenit dhe butadienit. SBR harton një larmi gome të cilat dallojnë për shkak të proporcioneve të ndryshme të stirenit dhe butadienit, aditivëve të aplikuar për përpunim dhe llojit të polimerizimit. Kjo gjen përdorim në disa aplikacione inxhinierike dhe industriale për shkak të karakteristikave të tyre, duke përfshirë kapacitetin e lartë të ngarkimit të mbushësit, rezistencën e mirë të përkuqjes, rezistencën e fillimit të çarjes dhe rezistencën ndaj konsumimit. Thuajse çdo lloj gome mund të përdoret për të përftuar gomë të grirë. Përmasat e grimcave të saj variojnë nga 10-32mm. Goma e grirë është një material mjaft i përshtatshëm për t'u përdorur në shtrime sipërfaqësore. Sipas normave të BE-së, ajo duhet të përmbajë deri 3 % pjesë metalike kur përdoret si shtresë për rrugët dhe deri 0,01 % kur përdoret si shtresë e këndeve të lojrave për fëmijët. Jo çdo lloj gome e grirë mund të jetë e riciklueshme, për

arsye se janë disa lloj gomash të cilat mund të lëshojnë rrjedhje kimikatesh, ku ka edhe të karakterit toksik që janë të dëmshëm për bimët. Një nga çështjet më të rëndësishme, veçanërisht në Shqipëri është vërtetimi nëse këto materiale janë materiale të ricikluara. Nga të dhënat të import-eksporteve mund të themi se përdorimi i materialeve, gomave të grimcuara në fushat me bar artificial në vendit tone, ka ardhur duke u rritur. Duke marrë shkas nga të dhënat e mësipërme dhe vështërisë që hasëm në identifikim në Departamentin e Inxhinierisë Tekstile dhe Modës së Universitetit Politektik të Tiranës, mundësuaam studimin të gomave të grimcuara.

Për studim u morën tetë lloje të ndryshme grimca gomëzash nga fushat me teren me barë artificial, të cilat dallohen nga ngjyra dhe forma e tyre përmasore. Studimit ka si qëllim të hetojë komponentët e grimcave të gomave të granuluara të përdorura në terren me bar artificial në Shqipëri. Për shkak të përmbajtjes së aditivëve në gomat e ricikluara, evidentimi i tyre me anë të metodat klasike, si ajo e flotimit apo e djegies, paraqet pasaktësi. Kështu për evidentimin e gomave të grimcuara nëse janë të ricikluara u përdorën fillimisht metodat spektroskopike të vibrimit e transformim Furie: infra të kuqe (FT-IR me ATR), si dhe studimin e strukturës kristaline me anë të Analizës Termike Kalorimetria Diferenciale me Skanim (DSC). Studimin e defekteve mikrostrukture dhe përmbajtjes kimike të aditivëve me mikroskopinë elektronike me skanim, të pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë SEM-EDX.

Kampionët zgjidhen rastësisht nga fusha të ndryshme minifutbolli me bar artificial. Investigimi përfshin tetë lloje gomash të grimcuara që përdoren si mbushësh në fusha futbollit me bar artificial, të marra nga tregu i jashtëm.

Në laboratorë u krye pjesa eksperimentale: Prova me flotim dhe me djegie e mostrave grimcave gomoze u krye në Laboratorin e Akredituar në Departamentin e Inxhinierisë Tekstile dhe Modës të Universitetit Politektik të Tiranës.

Investigimi i grimcave gomoze me metodat spektroskopike të vibrimit: infra të kuqe FT-IR me ATR, si dhe ai i Analizës Termike Kalorimetria Diferencial me Skanim DSC u realizuan pranë Laboratorit Doganor të Tiranës, ndërsa studimi dhe investigimi i grimcave gomoze me metodën mikroskopike dhe difraktometrike u krye në Departamentin e Inxhinierisë të Minierave dhe Metalurgjisë në Universitetin Politeknik Kombëtar të Athinës.

Instrumentet që u përdorën ishin: Spektrometri Infra i kuq me Transformim Fourier - Bruker i pajisur me software-in Spectrum, Analizës Termike Kalorimetria Diferenciale me Skanim DSC 200 F3Maia i pajisur me softëare-in, si dhe mikroskopi elektronik me skanim JEOL6380LV i pajisur me sistemin e shpërndarjes së energjisë EDX (Oxford Instruments).

Stadi i riciklimit i materialeve grimcore gomoze evidentohet nga intensiteti i kreshtave në spektrat FT-IR ATR si dhe temografet e realizuar nga DSC.

Gjithashtu prania e aditivëve në materialet gomoze të ricikluara ka ndikim të madh në investigimin e tyre. Identifikimi i materialeve grimcore gomoze bazë me aditivë të shtuar në to kërkonte metoda më të specifikuar (në përdorim FT-IR me ATR, DSC dhe SEM-EDX) në krahasim me ato tradicionale (flotim, djegie) sepse aditivët ndikonin direkt në vetitë fizike. Në metodën e parë të flotimit vumë re se aditivët duke qënë minerale rritnin densitetin dhe gravitetin specifik të grimcave gomoze. Gjithashtu një nga funksionet kryesore të tyre është përforcimi i

qëndrueshmërisë dhe fortësisë, duke patur kështu ndikim të drejtpërdrejtë në vetitë mekanike të materialeve gomoze. Veç ndikimit në vetitë, aditivët përdoren gjerësisht në grimcat gomoze edhe për qëllime estetike, duke iu dhënë ngjyrën e dëshiruar atyre, gjë që evidentohet nga prania e aditivëve organikë veç atyre mineralogjikë.

Qëllimi i studimit

Duke patur parasysh problematikat dhe nevojat e hasura, për investigimit të grimcave gomoze e cila është e ndryshme nga materialet e tjera polimerike sepse duhet të kryqëzohen ose të vullkanizohen dhe të përzihen me disa aditivë si mbushës për të arritur gjendjen e saj. Materialet e ricikluara të gomës të paraqitura si grimca gomash përdoren me shpesh si material mbushës për fusha të ndryshme. Një nga çështjet më të rëndësishme, veçanërisht në Shqipëri është vërtetimi nëse këto materiale, janë materiale të ricikluara. Punimi ka patur si qëllim një nga çështjet më të rëndësishme, vërtetimin nëse këto materiale janë të ricikluara. Si edhe nevojën për zhvillimin e metodave të drejtpërdrejta, të shpejta dhe të sakta për të vlerësuar përbërjen e përzierjeve të tilla kur përbërja nuk dihet.

Në këtë punim ne paraqesim investigimin e mikrostrukturës me metodën e spektroskopisë të vibrimit infra të kuqe FT-IR me ATR, analizat e metodave termike DSC që do të japin informacione lidhur me përbërjen në kokrrizat e gomës. Analiza Termike është një teknikë thelbësore për të matur temperaturën ose përgjigjen e varur nga koha e ndryshimeve fizike dhe kimike që ndodhin në materiale. Përmes pamjeve të siguruara nga SEM ne mund të studionim mikrostrukturën e mostrave tona. Gjithashtu, pas kryerjes së një analize të spektrit EDX, kemi vërejtur aditivët në materialet e riciklueshme.

Objektivat dhe struktura e punimit

Objektivat e këtij studimi janë të lidhura me qëllimet e lart përmendura, e më konkretisht me nevojat dhe problematikat e shumta që hasen në ditët e sotme, pikërisht në investigimin e këtyre grimcave gomoze, pasi jo çdo gomë mund të riciklohet. Në këtë punim janë përfshirë tre teknika për të arritur në një konkluzion nëse këto materiale janë të ricikluara, të cilat përdoren si mbushëse në fusha futbollit me bar artificial, të marra nga tregu shqiptar dhe ai i jashtëm.

Disa nga objektivat e studimit janë:

Stadi i parë i studimit është të hulumtojë komponentët e gomezave të granuluara të përdorura në terren me bar artificial në shqipëri me metodën klasike. Për shkak të përmbajtjes së aditivëve në këto grimca të granuluara, evidentimi i tyre me anë të metodave klasike, si ajo e flotimit apo e djegies, paraqet pasaktësi në evidentimin nëse këto materiale janë të ricikluara. Kështu që për evidentimin e grimcave gomoze të ricikluara pas metodës me flotim u përdorën metodat spektroskopike të vibrimit: infra të kuqe FT-IR me ATR. Spektroskopia Infra e Kuqe është ndoshta metoda më e përdorur spektroskopike në shkencën e polimerëve, pasi është e përshtatshme si në analizat cilësore ashtu edhe në analizat sasiore të materialeve polimerike. Spektroskopia moderne IR është e metodë e thjeshtë analizimi dhe jep rezultate të drejtpërdrejta.

Stadi i dytë i studimit është të hulumtojmë komponentët e gomëzave të granuluara

strukturës kristaline me anë të Analizës Termike Kalorimetrisë Diferenciale me Skanim DSC. Nga këto matje sigurojmë të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike apo edhe kimike të cilat varen nga proceset endo ose ekzotermike si dhe ndryshimin e kapacitetit termik. DSC është tashmë metoda më e përdorur për përcaktimin e vetive termike të polimerëve.

Stadi i tretë i studimi është të evidentojmë komponentët e gomezave të granuluar nga pikpamja e strukturës mikrofotike të gomave, ndarjen e fazave përbërëse dhe përcaktimin e elementeve kimike të shtesave të përdorura. Për këtë qëllim kemi përdorur mikroskopin me skanim elektronik (MSE) JEOL6380LV të pajisur me sistemin e shpërhapjes së energjisë së spektroskopit (SEM), si edhe defekteve mikrostrukture dhe të përmbajtjes kimike të aditivëve me mikroskopinë me skanim elektronik, të pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë SEM-EDX.

Metodikat e studimit

Studimi është kryer duke ju referuar literaturës bashkohore vendase dhe të huaj.

Puna eksperimentale është realizuar në:

Laboratorin fiziko-mekanik dhe kimik të Tekstilit dhe Lëkurës i Akredituar pranë Departamentit të Tekstilit dhe Modës, ku krye studimi i vetive mekanike e vetive fizike sipas metodave me flotim dhe djegie;

Laboratorin e Departamentin e Inxhinierisë të Minierave dhe Metalurgjisë në Universitetin Politeknik Kombëtar të Athinës, Greqin u bënë përgatitja e mostrave e grimcave dhe u kryen në studimi me metodat mikroskopike dhe difraktomerike;

Laboratorin Doganor i Akredituar u kryen investigimi i grimcave gomoze me metodave spektroskopike të vibrimit: infra të kuqe FT-IR me ATR, si edhe Analizës termike Diferenciale me Skanim;

Ashtu siç u përmend edhe më lart, në studim janë marrë në shqyrtim tetë lloje të ndryshme gomash të grimcuara, nga fusha të ndryshme futbollit që përdoren si mbushës në tapetin e barit artificial, të marra nga tregu shqiptar dhe i huaj. Informacioni në lidhje me ngjyrën, formën dhe madhësisë është një karakteristikë që i dallon këto kampione ndërmjet tyre.

Në laboratorë u krye pjesa eksperimentale: Përgatitja e mostrave grimcore, si edhe studimi me metodave klasike si ajo e flotimit apo e djegies, u krye në fiziko-mekanik dhe kimik të Tekstilit dhe Lëkurës i Akredituar pranë Departamentit të Tekstilit dhe Modës të Universitetit Politeknik të Tiranës.

Studimi me metodat mikroskopike dhe difraktomerike u krye në Departamentin e Inxhinierisë të Minierave dhe Metalurgjisë në Universitetin Politeknik Kombëtar të Athinës, ndërsa studimi dhe investigimi i grimcave gomoze me metodat spektroskopike të vibrimit: infra të kuqe FT-IR me ATR, si dhe ai i Analizës Termike Diferenciale me Skanim u realizuan pranë Laboratorit Doganor të Tiranës.

Instrumentet që u përdorën ishin:

Spektrometri infra i kuq FT-IR me ATR me transformim Fourier - Bruker i pajisur me software-in

Analizës Termike Diferenciale me Skanim DSC 200 F3Maia i pajisur me softëare-in.

Mikroskopi elektronik me skanim SEM JEOL6380LV i pajisur me sistemin e shpërndarjes së energjisë EDS (Oxford Instruments).

Për realizimin e qëllimit të studimit puna është ndarë në shtatë kapituj:

Në kapitullin e parë jepet një informacion mbi morfologjitë e materialeve polimerike, të cilat duhen patur parasysh në mënyrë që të kuptojmë si duhet marrëdhënien ndërmjet strukturës dhe vetive të këtyre materialeve. Përbërja kimike e makromolekulave është e rëndësishme në përcaktimin e vetive. Ndryshimet në stereokimi dhe pozicionimi hapësinor krijojnë materiale të ndryshme. Nga kjo vendosje ne dallojmë tri klasa kryesore të materialeve polimere: termoplastet, termosetet dhe gomat ose elastomeret.

Më tej punimi vijon me përshkrimin e teknikave të përpunimit dhe e prodhimit të polimereve, duke parë shkurtimisht teknologjinë e prodhimit, dhe teknikat e përpunimit. Janë analizuar dhe zberthyer teknikat e identifikimit të polimereve në karakterizimin e tyre.

Në kapitullin e dytë paraqitet një përshkrim i shkurtër i mënyrave të përpunimit dhe të karakterizimit të gomave sintetike dhe vetive të gomave natyrore. Duke dhënë një informacion mbi llojet e ndryshme të gomave sintetike në bazë të vetive të tyre.

Në kapitullin e tretë paraqitet një përshkrim i shkurtër i mënyrave mbi karakterizimin e materialeve polimerike mbi teknika shtesë për të plotësuar kuptimin e plotë të marrëdhënies strukturë-veti-proces.

Në kapitullin e katërt është paraqitur qasja e metodikave të avancuara FT-IR-ATR, DSC, SEM. Më tej punimi vijon me përshkrimin dhe Analizën e një polimeri ku trajtohet identifikimi i tipit specifik të tij në kampione e marra nga fushat me bar artificial. Spektroskopia me infra të kuqe me ATR është një teknikë e përdorur gjerësisht, e cila për shumë vite ka qenë një mjet shumë i rëndësishëm për hulumtimin e proceseve kimike dhe të strukturës. Spektroskopia me infra të kuqe ofron informacion mbi polimerin bazë dhe mbi shtesën e pranishme. Kombinimi i spektroskopisë infra të kuqe me kalorimetrin me skanim na jape një panoramë më të qartë mbi ivestigimin e morfologjik të grimcave gomoze. DSC është metoda analitike më shumë e përdorur. Fillimisht për shkak të shpejtësisë së saj, thjeshtësisë dhe mundësisë e cila përdoret kryesisht për Analizë termike. Në vazhdim të ivestigimit dhe për të krijuar një panoramë sa më të qartë mbi morfologjinë e grimcave gomoze përdorim SEM-i i pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë EDX, na mundëson përcaktimin e elementëve kimik në strukturën e grimcave gomoze.

Në kapitullin 5 janë paraqitur pjesa eksperimentale materialet dhe aparaturat. Rezultatet e këtij ivestigimi të cilat janë ndarë në tre stade, si më lart, jepet përshkrimi i strukturës mikrofrafike të gomave, ndarja e fazave përbërëse dhe përcaktimi i elementeve kimike të shtesave të përdorura. Një nga çështjet më të rëndësishme është se, jo çdo gomë mund të riciklohet dhe, kjo përbën një problem serzion për të ivetiguar në vërtetimi se këto janë materiale vijnë nga gomat e ricikluara.

Në kapitullin e gjashtë kemi bërë analizimin e të tre rezultateve të marra nga ivestigimi morfologjik i grimcave gomoze, m e metodat e përdorura.

Në kapitullin e shtatë kemi krahasimin e rezultateve të matjeve të kryera me tre metoda të

ndryshme gjatë këtijë investigimi për të siguruar një konformitet thelbësor dhe jo formal më standardizimin e metodave të përdorura. Si dhe arritjen e konkluzionit nëse këto grimca të granular janë të ricikluara.

Kapitulli I

MORFOLOGJIA E MATERIALEVE POLIMERIKE

1.1 Hyrje

Në shkencën e materialeve, termi morfologji i referohet formës dhe organizimit të një shkalle madhësie mbi sistemimin atomik por më të vogël se madhësia dhe forma e të gjithë kampionit. Termi strukturë, i referohet detajeve molekulare dhe atomike lokale. Teknikat karakterizuese të përdorura për të përcaktuar strukturën ndryshojnë nga teknikat e përdorura për të karakterizuar morfologjinë. Shembuj të morfologjisë së materialeve polimerike, përfshijnë madhësinë dhe formën e mbushësve dhe shtesave si dhe madhësinë, shpërndarjen dhe grupimin e njësisve strukturore brenda makrostrukturës. Gjithsesi, termat “strukturë” dhe “morfologji” shpesh përdoren në mënyrë të ndërsjelltë. Teknikat e karakterizimit janë plotësuese të njëra-tjetrës dhe të dyja nevojiten për të përcaktuar plotësisht morfologjinë dhe mikrostrukturën si dhe për të zhvilluar marrëdhënie strukturë-veti-proces.

Mjete analitike të tilla si: me rreze X dhe shpërhapje drite, janë një sërë prej teknikave të përdorura për përcaktimin e strukturës e materialeve polimerike. Difraksioni i rrezeve X, për shembull, lejon përcaktimin e rregullsisë ndëratomike dhe paketimin e zinxhirit. Morfologjia e polimereve përcaktohet nga një gamë e gjerë teknikash mikroskopike optike, elektronike dhe me sondë skanuese. Si përfundim, ka shumë teknika të tjera analitike të cilat mundësojnë informacion të rëndësishëm në lidhje me strukturën e polimereve të tilla si: me shpërhapje të neutroneve, spektroskopia me infra të kuqe, analiza termike, spektroskopia e masës, rezonanca magnetike nukleare e kështu me rradhë. Morfologjia e përgjithshme e polimereve kristaline është tanimë e njohur dhe e kuptueshme dhe është përshkruar nga Geil [2], Keller [3] Wunderlich [4], Grubb [5], Uhlmann dhe Kolbeck [6] Bassett [7, 8] dhe Seymour [9].

Polimeret organike janë materiale që përdoren gjerësisht në shumë teknologji të shekullit XXI. Pararendëse të polimereve sintetike janë karburantet, qymyri dhe gazi natyror, të cilat janë burime etileni, metani, alkenesh dhe aromatikësh. Polimeret përdoren në shumë aplikime si në veshje, materiale shtëpiake, aplikime mjekësore, orendi, pjesë makinash dhe aerohapsinore si dhe në komunikim. Shkenca e materialeve, e cila studion strukturën dhe vetitë e materialeve, aplikohet mbi materialet polimerike në të njëjtën mënyrë si mbi metalet dhe qeramikat: për të kuptuar marrëdhëniet mes procesit të prodhimit, strukturave të prodhuara dhe vetive rezultante fizike dhe mekanike. Në këtë kapitull do të trajtojmë morfologjitë e materialeve polimerike, që cilat duhen patur parasysh në mënyrë që të kuptojmë si duhet marrëdhënien ndërmjet strukturës dhe vetive të këtyre materialeve.

Polimeret kanë përparësi ndaj llojeve të tjera të materialeve, si metalet apo qeramikat, sepse kosto e tyre e ulët, pesha e ulët dhe veti të tilla si transparenca dhe fortësia krijojnë kombinime unike. Shumë materiale polimerike kanë karakteristika të dobishme si qëndrueshmëria në tërheqje,

modulet, zgjatim dhe qëndrueshmëri në goditje, të cilat i bëjnë këto materiale të kenë kosto efektive krahasuar me metalet dhe qeramikat. Plastikrat dhe rrëshirat inxhinierike janë përpunuar në gamë të gjerë formash si fibra, filma, membrana dhe filtra, të formuara me derdhje dhe me shtrydhje. Kohët e fundit janë zhvilluar teknologji të reja, të cilat kanë mundësuar krijimin e polimereve të reja me struktura shumë të orientuara. Këto përfshijnë polimeret që shfaqin kristalinitet likuid në shkrirje ose në tretësirë, disa prej të cilëve mund të përpunohen në materiale me karakteristika performance ultra të lartë. Aplikimet e materialeve polimerike janë të shumta dhe të ndryshme dhe përfshijnë shembujt e treguar në Tabelën 1.1

Tabela 1.1: Aplikime të materialeve polimerike

Fibra	Polietilen, poliester, najlon, acetat, poliakrilonitril, polibenzobistiazol, polipropilen, akrilik, aramid
Filma, paketime	Polietilen, poliester, polipropilen, polikarbonat, poliimid, fluoropolimere, poliuretane, poli(vinil klorid)
Membrana	Acetat celuloze, polisulfon, poliaramid, polipropilen, polikarbonat, poliimid, poliakrilonitril, fluoropolimere
Rrëshira inxhinierike	Polioksimetilen, poliester, najlon, polietersulfon, poli(fenilen sulfid), akrilonitril-butadien-stiren, polistiren
Përdorime mjekësore	Akrilike, polietilen, polietilen me peshë ultra të lartë molekulare (UHMÉPE), poliester, silikon, najlon
Ngjitës	Poli(vinil acetat), epoxsid, poliimid
Emulsion	Stiren-butadien-stiren, poli(vinil acetat)
Veshje	Epokside, poliimide, poli(vinil acetat)
Elastomere	Gomë stiren-butadien, uretane, poliisobutilen, gomë etilen-propilen

Ka tri klasa kryesore të materialeve polimere: termoplastet, termosetet dhe gomrat ose elastomeret. Termoplastet janë ndër polimeret më të zakonshme dhe zakonisht i quajmë “plastika”. Qofshin lineare ose të degëzuara, termoplastikat mund të shkrihen në mënyrë reversibël ose mund të shpërbëhen në tretës të përshtatshëm. Në disa raste, termoplastet lidhen kryq gjatë përpunimit për të mundësuar stabilitet ndaj nxehtësisë, rrjedhje dhe shkrirje të kufizuar gjatë përdorimit. Materialet termosete kanë strukturë rrjetë tre përmasore dhe vetëm një molekulë shumë e lidhur mbart shtangësinë dhe fortësinë. Termosetet ngrohen për të formuar struktura të shtangëta. Kur formohen, ato nuk shkrijnë gjatë ngrohjes së vazhduar ose nuk shpërbëhen në tretësira. Termosetet zakonisht kanë vetëm zinxhirë të shkurtër mes lidhjeve tërthore dhe shfaqin sjellje të brishtë qelqore. Termosetet përdoren si ngjitës me performancë të lartë (p.sh., epoksidet)

Polimeret me zinxhirë të gjatë të përkulshëm mes lidhjeve kryq, janë gomrat dhe elastomeret të cilat ashtu si termosetet nuk mund të shkrihen. Elastomeret karakterizohen nga rrjetë

tre përmasore të lidhur kryq, e cila ka veti të mirënjohura si të gërvishtëshme dhe që kthehen serish në formën fillestare. Lidhjet kryq janë bashkime kimike ndërmjet molekulave. Shembull i lidhjes kryq është vullkanizimi i gomës, ku molekulat e squfurit bashkëveprojnë me atomet e karbonit të lidhura dyfish duke krijuar strukturën.

1.2 Polimeret amorfe

Polimeret amorfe me rëndësi tregtare, përfshijnë polimeret qelqore ose gomoze në temperaturën e dhomës. Shumë termoplastika amorfe, të tilla si polistireni ataktik dhe poli(metil metakrilati), formojnë qelqe të brishtë kur ftohen pas shkrirjes. Temperatura e kalimit qelqor, T_g , ose kalimi qelqor gomoz, është temperatura mbi të cilën polimeri është gomoz dhe mund të zgjatet dhe nën këtë temperaturë polimeri sillet si qelq. Analiza termike e polimereve amorfe tregon vetëm një temperaturë të kalimit qelqor, ndërsa polimeret kristaline shfaqin temperaturë shkrirje kristaline.

Deformimi plastik në polimeret qelqore dhe në polimeret e përforcuar me gomë, krijohet si pasojë e formimit të mikro krisave dhe brezave prerës. Formimi i mikro krisave është formimi i fletëve të holla pingule me drejtimin e sforcimit në tërheqje që përmban fibrila dhe boshllëqe. Fibrilat dhe zinxhirët molekularë brenda tyre, janë pozicionuar paralel me drejtimin e sforcimit në tërheqje.

1.3 Polimeret gjysëm kristaline

Siç tregohet nga rrezet X dhe nga shpërhapja e elektroneve, polimeret gjysëm kristaline shfaqin temperaturë të kalimit të shkrirjes (T_m), temperaturë të kalimit qelqor (T_g) dhe rregullsi kristaline. Fraksioni i materialit kristalin përcaktohet nga difraksioni i rrezeve X, nxehtësia e shkrirjes dhe matjet e densitetit. Njësitë kryesore strukturore të polimereve gjysëm-kristaline janë kristalitet ose lamelat. Karakteristika mbizotëruese e kampionëve të shkrirë të kristalizuar është sferuliti. Formimi i kristaleve polimere dhe morfologjia sferulitike në polimeret vëllimore është përshkruar me sukses nga Keith dhe Padden [10]. Duhet theksuar se njohja e morfologjisë është pjesë esenciale e zhvillimit të materialeve polimere dhe kuptim i plotë i marrëdhënieve strukturë-veti të tyre. Kristale të vetme mund të formohen nga precipitimi nga tretësira e holluar siç do të tregohet më vonë. Këto kristale mund të gjenden si plateleta të sheshta me formë të rregullt për polimeret e rregullta, por ato kanë formë më pak perfekte kur formohen nga polimere me strukturë më pak perfekte. Zinxhirët molekularë janë thuajse normalë me planin bazë të lamelave, paralel me drejtimin e shkurtër. Të dhënat nga rrezet X me shpërhapje me kënd të ngushtë dhe difraksioni elektronik, kanë konfirmuar natyrën lamelare të kristaleve të vetme në materialet vëllimore. Mikrografët e dritës së polarizuar të najlonit të seksionuar, vëllim të kristalizuar (Fig 1.1) tregon shkallën e madhësisë së sferuliteve të përftuar nga kristalizimi i vëllimit. Është e qartë se madhësia e sferuliteve të veçanta mund të përcaktohet nëpërmjet analizës së mikrografëve të dritës së polarizuar. Madhësitë mesatare të sferuliteve përcaktohen nga teknika e shpërhapjes së dritës me kënd të vogël.

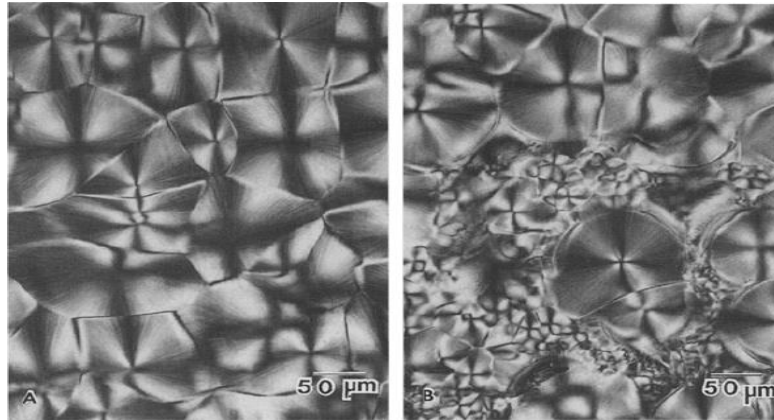


Figura 1.1: Seksion i hollë i najlonit me vëllim të kristalizuar, në dritë të polarizuar shfaq teksturë të shndritshme sferulitike. Në zmadhime të mëdha shihet një karakteristikë klasike Maltese tërthore, me krahe të zinj të kryqëzuar të drejtuar në pozicionin e polarizuesve të kryqëzuar. (A) Kampioni ishte kristalizuar në mënyrë izotermike dhe shfaq sferulite të mëdha. Kampioni i pjekur gjatë kristalizimit (B) jep sferulite të mëdha të rrethuara nga sferulite më të vogla.

1.4 Polimeret e lëngëta kristaline

Zinxhirët polimerikë të shtangët dhe gjysmë të shtangët, formojnë struktura anizotropike në shkrirje ose në tretësirë, të cilat rezultojnë në orientim të madh të gjendje të ngurtë pa u tërhequr. Shkrirjet e lëngjeve kristaline (termotropike) ose tretësirat (liotropike) përbëhen nga sequenca monomeresh me molekula të gjata të shtangëta. Poliamidet aromatike dhe poliamidohidrazidet, janë shembuj të dy polimereve të cilat formojnë tretësira të lëngshme kristalore. Kopoliesteret aromatike dhe poliazometinat formojnë shkrirje nematike të lëngshme kristaline në temperatura të larta. Përpunimi me rrotullim i shkrirjes ose tretësirës të LCP anizotropike krijon një strukturë me zinxhirë të zgjatur në fibrë ose në film. Trajtimi termik, zakonisht përmirëson orientimin dhe vetitë e qëndrueshmërisë në tërheqje dhe modulin e lartë të këtyre materialeve.

1.5 Materialet polimerike shumëfazore

Shumë termoplastika amorfe janë të brishta duke kufizuar kështu gamën e tyre të aplikimeve. Forcimi me gomë aplikohet për përmirësimin e rezistencës në thyerje dhe fortësisë. Shumë industri kryesore kimike bazohen në plastika të forcuara si ABS, HIPS dhe jonometet [26]. Probleme të rëndësishme në projektimin e polimereve rezistente ndaj thyerjes, janë përshtatshmëria, deformimi, mekanizmat e forcimit dhe karakterizimi. Shpërndarja e madhësisë së kokrizës dhe ngjitshmëria me matricën, duhet të përcaktohen me mikroskop për të krijuar marrëdhënie strukturë-veti-përpunim.

Polimeret e forcuara me gomë, janë zakonisht ose kopolimere ose bashkime polimerike. Në kopolimeret rastësore, një gomë e vetme ose faze matricore mund të modifikohet duke shtuar përbërësin e dytë. Kopolimeret graft dhe bllok kanë veti të modifikuara për shkak të natyrës së ndërfaqes gomë-matricë. Në kopolimeret graft, kemi lidhje të fortë mes gomës dhe matricës në strukturën e degëzuar, ku monomeri formon strukturën bazë dhe monomeri tjetër formon degët. Polimeret graft zakonisht prodhohen duke shpërbërë gomën në monomerin plastik dhe duke e

polimerizuar atë që të formojë graftin. Kopolimeret e zakonshme bllok janë polistiren-polibutadien dhe polietilen-polipropilen. Ato i kanë monomeret të bashkuara skaj me skaj përgjatë zinxhirit kryesor, çfarë rezulton në lidhje të dy fazave.

Tre kategori kryesore: të vazhduar; gjysmë të vazhdar dhe vëllimorë [17]. Një këndvështrim tjetër është të marrim parasysh proceset bazuar në formën e produktit përfundimtar. Zhvillimet e marrëdhënieve mes strukturës kimike, fizike dhe vetive të polimereve, kërkojnë kuptim të procesit specifik dhe efektit të tij në morfologjinë rezultante. Objekti i këtij paragrafi është të theksojë natyrën e disa proceseve bazë, variablat e rëndësishme të procesit si dhe marrëdhënien e atyre variablave me strukturën e produktit përfundimtar.

Kapitulli II

MATERIALET E MARRA NË STUDIM

2.1 Hyrje

Industria e gomës filloi kur Charles Goodyear, zhvilloi komponimin e parë të dobishëm të gomës: gomë natyrale plus sqfur [12]. Koncepti i përzierjes së materialeve me gomën për të përmirësuar performancën ka ende rëndësi primare edhe sot. Pa përzierje, shumë pak prej gomave do të kishin vlerë komerciale. Çdo përdorim i shtuar gomës do të ketë një listë të gjatë kriteresh të nevojshme përveç kostos, duke përfshirë pamjen, përpunimin, vetitë mekanike, elektrike, kimike dhe termike. Të zhvillosh komponente duhet të kesh njohuri të gjera të shkencës materiale dhe të kimisë së kombinuara me eksperiencën [77]. Përdorimi i eksperimenteve të projektuara, mund të lehtësojë shumë për të përzgjedhur formulimin më të mirë të komponimit. Përbërësit kryesorë në një përbërje janë: goma, agjentë vullkanizues, mbushës, plastifikues dhe antidegradantë.

2.1.1. Goma

Goma është material polimer i pajisur me vetitë e fleksibilitetit dhe zgjatshmërisë. Kur mbi të ushtrohet forcë, molekulat rreshtohen në drejtimin në të cilin ato janë tërhequr. Me largimin e forcës nga të qenurit të zgjatuara, ato rivendosen në mënyrë normale dhe të rastësishme. Goma përfshin gomën natyrale, një lëndë natyrale që përfitohet nga bimë të caktuara tropikale, dhe gomën sintetike, të prodhuar artificialisht nga produktet petrokimike. Komponenti bazë që përdoret për të prodhuar goma janë: goma sintetike dhe natyrore, tekstili, çeliku dhe aditivëve kimikë [79]. Përmasat në të cilat përdoren këto përbërës varen shumë në karakteristikat specifike të gomës. Ndër sintetikut më të rëndësishëm janë stirene-butadienet, polibutadienet dhe poliizoprenet (zakonisht të klasifikuara si "për përdorime të përgjithshme"), si dhe gomat etilen-propileni (shpesh i referuar si "gomë specialiteti"). Çmimet e këtyre sintetikeve kanë qenë historikisht në rangun e çmimeve të gomës natyrale dhe tregjet e tyre, megjithëse në shkallë të ndryshme, janë mbivendosur mbi ato të gomës natyrale.

Sasia më e madhe e gomës sintetike që përdoret është goma strien-butadiene (SBR) e prodhuar nga emulsioni (E-SBR) dhe solucioni (S-SBR). Në vitin 2003, goma solide SBR përbënte 4% të të gjithë gomave sintetike. Nëse përfshihen SBR latex dhe SBR latex i karboksiluar, pjesa e saj rritet në 55%. Aplikimi kryesor i SBR-së solide është në industrinë e automobilave dhe atë të gomave, duke përbërë rreth 70% të përdorimit. Prandaj, SBR ka qenë e lidhur ngushtë me biznesin e rrotave të makinës.

Shumica e E-SBR përmban rreth 24% të peshës stiren dhe është një kopolimer i rastësishëm me butadien. Disa lloje të veçanta përmbajnë strien rreth 40 - 46% dhe janë shumë më të ngurtë. Polimerizimi ka si iniciatorë radikale të lira dhe ka probabilitet të fundëm reaksionet e transferimit të zinxhirit, i cili gjeneron degë të gjata. Emulsioni i polimerizimit kryhet ose në të nxehtë, rreth 25-50 °C, ose në të ftohtë, në rreth 5-25 °C, në varësi të sistemit të inicimit të përdorur.

SBR e prodhuar me emulsion zakonisht përmban rreth 24% strien të shpërndarë rastësisht me butadien në zinxhirët e polimerit. Në polimerizimin me temperaturë të lartë u formuan shumë degë të gjata dhe xhel.

Goma natyrore (GN) prodhohet nga një substancë e njohur me emrin kauçuk ose lateks, substancë kjo e ngjashme me qumështin e lëngët, e cila përftohet nga lëvozhga e pemës së gomës, zyrtarisht e quajtur Hevea Brasiliensis. Trungu i kësaj peme është i pjerrët duke lejuar lateksin të rrëshkasë në enën e fiksuar në trung. Në plantacion, metoda e preferuar e përfimit të kauçukut është nëpërmjet mpiksjes acidike. Më tej mpiksja lahet, bluhet dhe thahet [78]. GN përbëhet nga monomerë natyrorë (zinxhirë të gjatë molekularë) dhe emri kimik i saj është poliisopren.

Gomat sintetike prodhohen nga nafta minerale. Termi “goma sintetike” përdoret për të përshkruar një numër në rritje materialesh elastike, që nga disa goma natyrore të ngjashme me veti fizike plotësisht të ndryshme.

Lloje të ndryshme gomash sintetike mund të prodhohen nëpërmjet proceseve të polimerizimit nga nafta minerale, të tilla goma janë goma-stiren-butadien (SBR), propilen-etilen (EP), nitril (DBR) dhe gomat butil (IIR). Vetitë e këtyre gomave mund të ndryshojnë në mënyrë të dukshme nga gomat natyrore, madje edhe brenda vetë grupit. Për të kuptuar procesin e vlerës për riciklimin e gomave, në tabelën e mëposhtme tregon disa nga vetitë të vetë goma (në granula) të cilat duhen të merret parasys.

Tabela 2.1: Identifikimi i karakteristikave të llojeve të ndryshme të gomës

Karakteristikat	Goma natyrore	SBR	Butile	Nitrile
Pikësohet kur afrohet në nxehtësi			XXX	XXX
Thyhet kur afrohet në nxehtësi				
Tendencë për të shuar flakët	XXX		XXX	
Sipërfaqe të ngjitshme të djegies	XXX	XXX XXX		XXX XXX
Sipërfaqe të thatë të djegies			XXX XXX	
Flakë të nxehtë				
Flakë të qetë	XXX	XXX		XXX
Papastërti të dobët				
Papastërti të fortë				

2.1.2. Vetitë e gomave

Vetitë kryesore të gomës qëndrojnë në strukturën e tyre. Vetitë e tyre fizike varen nga përmbajtja dhe nga gjendja e tyre natyrore. Ato ndikohen shumë nga temperatura, duke u bërë më të fortë gjatë ftohjes (nga 0–10 °C). Gomat janë opake dhe më të buta kur ngrohen (mbi 50 °C) dhe në temperatura më të larta bëhen më pak elastike duke u lëngëzuar në 190-200 °C.

GN ka veti shumë të mira mekanike, p.sh. qëndrueshmërinë në tërheqje dhe zgjatimin, elasticitetin, reziliencën si dhe rezistencë të mirë ndaj grsisjes, përkuljes dhe abrazionit. Për këto

arsye, GN është material i shkëlqyer me veti mekanike të përshtatshme. Goma mund të tërhiqet në disa qindra përqind të gjatësisë së saj dhe me largimin e sforcimit zgjatimi kthehet në zero në pak sekonda. Emri gomë është përdorur për të përshkruar lëndën e parë, përbërësit e pa vullkanizuar dhe produktet e vullkanizuara.

Për sa i përket kufizimeve, goma ndikohet shumë nga veprimi i bymimit të lëngjeve si nafta, tretës alifatikë dhe aromatikë etj. nuk është shumë rezistente ndaj oksidimit, si dhe nuk sillet mirë në temperatura të larta. GN shfaq qëndrueshmëri në tërheqje prej 250–350 kg/cm² dhe modul elasticiteti prej 10–30 kg/cm² në zgjatim 300%. Goma është e papërshkueshme nga uji dhe nga shumë gaze. Një pasojë e rëndësishme e vetive të cilat i rezistojnë sforcimeve/deformimeve të gomës është aftësia për të ruajtur energji shumë të mëdha dhe ta lëshojnë shumicën e kësaj energjie gjatë rikthimit [87].

Zakonisht goma është përcjellëse e dobët e nxehtësisë dhe kështu mund të themi që është izolatore e shkëlqyer e saj. Koeficienti i bymimit termik i gomës është shumë më i lartë se ai i metaleve, ndërsa është rreth 20 herë më i lartë se ai i çelikut. Kjo diferencë bëhet serioze në aplikime me temperatura të ulta. Goma është izolator elektrik i shkëlqyer, kështu që një përdorim të gjerë gjen si izolator i kabllove ose të materialeve të tjera elektrike. Në anën tjetër, futja e disa llojeve të karbonit të zi të ndarë në mënyrë të imët shpesh e bën atë mjaftueshmërisht përcjellës për të shpërndarë ngarkesa elektrike statike ose të sillet edhe si përcjellës elektrik.

Goma ka koeficient të lartë fërkimi dhe kjo është veti unike, e cila vlerësohet shumë në aplikime inxhinierike. Një veti tjetër e rëndësishme e gomës është fërkimi, i cili reduktohet shumë kur laget me ujë, që funksionon si lubrifikant për gomën.

Goma ashtu si shumë materiale të tjera organike, i nënshtrohet një procesi vjetrimi me kalimin e kohës. Vjetrimi përfshin humbjen e qëndrueshmërisë, zgjatueshmërisë si dhe vetive të tjera mekanike. Edhe sasia minimale e ozonit në ajrin e zakonshëm mund të prodhojë krisje të vogla nëse goma nuk është krijuar posaçërisht për t'i rezistuar këtij efekti.

Goma e papërpunuar, natyrore apo sintetike, duhet të përpunohet shumë para se të jetë gati për përdorim. Goma (polimeri) duhet t'u nënshtrohet disa përpunimeve që përfshijnë përzierjen, formësimin dhe (zakonisht) vullkanizimin për të arritur vetitë e dëshiruara. Përbërësit dhe aditivët e zakonshëm përzgjidhen në bazë të konsideratave teknike dhe ekonomike. Gjatë përzierjes dhe kompostimit, përbërës të ndryshëm përzihen për të përftuar një masë homogjene. Disa nga këta përbërës janë:

- Polimerë
- Aktivatorë
- Mbushës (karbon i zi)
- Anti-degradues
- Plastifikues
- Përshpejtues
- Agjentë vullkanizimi

Materiale të tjera përfshijnë ndihmës përpunimi, vonues djegieje, ngjyrues dhe agjentë fryrës për të përmirësuar veti të veçanta të produktit gomoz.

Shtimi i të gjithë këtyre komponentëve do të thotë se procesi i bashkimit dhe i vullkanizimit janë shumë të rëndësishëm për produktin përfundimtar, duke e bërë atë shumë më të vlefshëm sesa goma e papërpunuar. Hapat kryesorë në prodhimin e gomës përshkruhen shkurtimisht më poshtë:

2.1.2.1. Përzierja

Sasia e produktit përfundimtar varet kryesisht nga procesi i përzierjes dhe i kompostimit. Në fillim përzihen të gjithë përbërësit, përveç agjentëve vullkanizues. Pastaj materialet e vullkanizimit, mes tyre sqfuri, përzihen në bashkim në një mulli me dy rula, më tej bashkimi formësohet dhe vullkanizohet nën presion prej rreth 150 °C. Përgatitja e bashkimit, e cila ka qenë bërë paraprakisht në mullirin me dy cilindra, sot kryhet në përzierës të brendshëm. Me pajisje moderne mund të kontrollohet lëshimi i avujve nëpërmjet përdorimit të sistemeve të mbyllura.

2.1.2.2. Formimi

Pasi janë përzier përbërës specifikë, fillon formimi. Ky proces përfshin:

- Kalandrimin, për të përfutur një fletë gome me trashësi uniforme
- Ekstrudimin, për të formësuar përzierjet në produkte si tuba, profile dhe zorra në proces të vazhduar
- Formimin me presion, ku fletët prej gome vendosen në stampë, formësohen dhe vullkanizohen në të njëjtën kohë nën presione dhe temperatura të larta
- Formimin me injektim, kombinimi i ekstrudimit dhe formimit me presion

2.1.2.3 Vullkanizimi

Gjatë vullkanizimit, hapi i tretë në përpunimin e gomës, goma ngrohet nën presion për një periudhë kohe. Vullkanizimi është kthimi i molekulave të gomës në rrjetë nëpërmjet formimit të lidhjeve tërthore. Agjentët vullkanizues janë të nevojshëm për këto lidhje tërthore. Gjatë procesit të pakthyeshëm të vullkanizimit, përbërja e gomës ndryshon nga gjendja termoplastike në atë elastike. Ekzistojnë dy lloje metodash vullkanizimi:

- Vullkanizimi me presion: është një metodë e pavazhduar, në të cilën produkti formohet nën ngjeshje dhe ngrohje simultane. Nxehtësia transferohet nëpër metalin e stampës. Kjo është metoda e pavazhduar e përdorur më gjerësisht.
- Pa vullkanizim: kjo metodë e vazhduar përdoret zakonisht për produkte të mëdha ose të pafundëm të cilët formohen nëpërmjet procesit të ekstrudimit ku “presioni i ekstrudimit” nuk është i mundur. Për këtë metodë përdoren ajër i ngruhtë, avull, “banjo kripe” ose sisteme mikrovalësh.

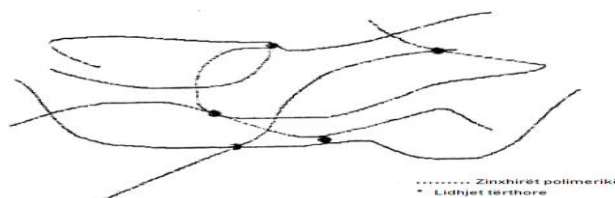


Figura 2.1: Struktura e gomës së vullkanizuar

2.1.2.4. Përdorimi i gomës natyrale dhe sintetike në rrota automjetesh

Gomat sintetike (GS) përdoren në industrinë e prodhimit të rrotave janë: GBS dhe GB. GN përdoret kryesisht për makina komerciale si kamionë, autobusë dhe trailera. GBS përdoret kryesisht për kamionçina, makina private, biçikleta dhe motoçikleta. IIR përdoret kryesisht për tuba përderisa është e papërshkueshme nga gazit. Përbërja e rrotave ndryshon në varësi të përdorimit të tyre. Gjithashtu pjesë të ndryshme kanë përbërje të ndryshme.

Në varësi të madhësisë dhe aplikimit të tyre, rrotat ndryshojnë në projektim dhe në ndërtim si dhe në peshën e përgjithshme. Rreth 80% e peshës së rrotave të makinave dhe 75% e rrotave të kamionëve është përbërës gomoz. Tabela e mëposhtme tregon se raporti i materialeve përforcues të përdorur nuk ndryshon shumë për lloje të ndryshme, gjithsesi janë paraqitur vlera të përafërta.

Tabela 2.2: Përbërja mesatare në përqindje e rrotave të reja dhe të përdorura të makinave për pasagjerë dhe për kamionë

Rrota	Makina		Kamionë	
	E re	E vjetër	E re	E vjetër
Materialet				
Gomë	48	47	45	43
Karbon i zi	22	21.5	22	21
Çelik	15	16.5	25	27
Tekstil	5	5.5	--	--
Oksid zinku	1.2	1	2 – 2.2	2
Squfur	1	1	1	1
Kimikate të tjera/vaj	8	7.5	6	6

Siç shihet edhe nga tabela 2.2, gomat e kamionit përmbajnë më shumë gomë natyrale sesa gomat për makinat personale, sepse ato nënshirohen ndaj më shumë stresit mekanik, të cilin goma natyrale e mban më mirë [7]. Gomat e kamionëve zakonisht përmbajnë gomë natyrale (NR) dhe gomë sintetike (Butadiene, BR dhe Stiren-Butadiene SBR) [5]. Kjo tregohet edhe në paraqitjen grafike të figurës 2.2

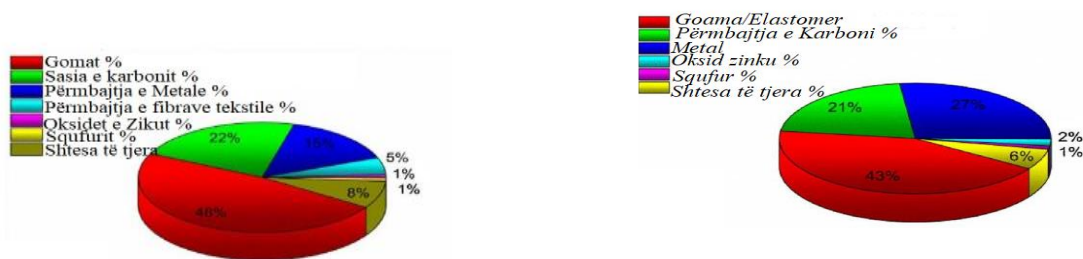


Figura 2.2: Përbërja e gomës së vullkanizuar

2.1.2.5 Fillers (mbushësit, plotësuesit)

Gomat natyrale dhe sintetike, të quajtura edhe elastomerë, përdoren rrallë në formën e tyre të pastër. Ata janë shumë të papërshtatshme për të përmbushur kërkesat praktike, për shkak të

mungesës së fortësisë, vetive të rezistencës dhe rezistencës ndaj konsumit. Një përbërje gome përmban, mesatarisht, më pak se 5 kg aditivë kimikë për 100 kg gome, ndërsa sasia e mbushësit është zakonisht 10-15 herë më e lartë. Ndër përbërësit e përdorur për të modifikuar vetitë e produkteve të gomës, mbushësi shpesh luan rol të rëndësishëm. Shumica e mbushësve të gomës që përdoren sot ofrojnë disa përfitime funksionale që kontribuojnë në procesueshmërinë ose dobishmërinë e produktit të gomës. Për shembull, goma stiren butadien nuk ka pothuajse asnjë përdorim tregtar si përbërje e paplotësuar. Mbushësit përdoren për të përmirësuar vetitë e përbërjeve të gomës. Karakteristikat që përcaktojnë vetitë që një mbushës do t'i japë një përbërje gome janë: madhësia e grimcave, sipërfaqja e grimcave, aktiviteti i sipërfaqes së grimcave dhe forma e grimcave. Aktiviteti sipërfaqësor lidhet me përputhshmërinë e mbushësit me një gomë specifike dhe aftësinë e gomës për t'u ngjitur mbushësit. Artikujt prej gome derivojnë shumë prej vetive të tyre mekanike nga përzierja e këtyre mbushësve përforcues (aktivë) në sasi prej 30% deri në 300% në krahasim me sasinë e gomës. Futja e karbonit të zi si agjent përforcues në vitin 1904, çoi në rritje të madhe të rezistencës. Karboni i zi është në përdorim si mbushësi më i përshtatshëm për forcimin e gomës, i plotësuar nga silici. Në prodhimin e gomave silikatet përdoren gjithnjë e më shumë në ditët e sotme, kryesisht për të ulur rezistencën e rrotullimit. Rritja e qëndrimeve mbrojtëse ndaj mjedisit çojnë në kërkesa për prodhimin e gomave me jetëgjatësi përdorimi kombinuar me sigurinë gjatë lëvizjes dhe konsum të ulët të karburantit, e arritur nga kjo rezistencë më e ulët e rrotullimit.

Megjithatë, ndryshimi nga karboni i zi në silic nuk është aspak i qartë për shkak të problemeve teknike të përfshira. Në veçanti, përzierja e gomës me silic të pastër është e vështirë, për shkak të dallimit të polaritetit midis silicit dhe gomës. Prandaj, aplikohen agjentë bashkues për të kapërcyer këtë ndryshim të polaritetit. Ndonjëherë mbushësit shtohen për të ulur koston, për të rritur fortësinë dhe për të ngjyrosur përbërjen. Në përgjithësi ato nuk ofrojnë përmirësime shumë të mëdha në veti që shikohen me përdorimin e agjentëve përforcues, por ato mund të kenë disa aftësi përforcuese.

Karboni i zi dhe silici janë agjentët më të zakonshëm përforcues. Këto materiale përmirësojnë vetitë si forca elastike dhe forca e thyerjes; gjithashtu, ato rrisin fortësinë, ngurtësinë, densitetin dhe ulin koston. Pothuajse të gjitha gomat kërkojnë përforcues për të marrë vetitë e pranueshme për përdorim. Madhësia e grimcave, mënyra se si ato mund të jenë të ndërlidhura (struktura) dhe aktiviteti kimik i sipërfaqes janë të gjitha veti kritike për agjentët përforcues. Në aplikimet e gomave, aktualisht janë duke u zhvilluar polimere të reja që përmbajnë grupe funksionale që bashkëveprojnë drejtpërdrejt me karbonin e zi dhe silicin, duke përmirësuar në këtë mënyrë shumë veti. Mbushësit tipike janë argjila, karbonat kalciumi dhe dioksid titani. Të gjitha vetitë fizike dhe kimike të gomave e bëjnë atë një material shumë interesant, vështirësia në riciklimin e gomës qëndron në faktin se goma është një material termoset dhe përpjekjet për ta ricikluar atë në një mënyrë të ngjashme me plastikën shpesh çojnë në rezultate jo të dëshiruara.

Kapitulli III

KARAKTERIZIMI I MATERIALEVE POLIMERIKE

3.1 Hyrje

Me shpikjen e mikroskopëve me sondë skanuese më shumë se 25 vite më parë, e tërë fusha e materialeve shpërtheu në zbulimin e nanobotës. Lehtësia për të parë atomet dhe molekulat apo karakterizimin e materialeve përfshirë dhe polimeret, ishte fantastike.

Mikroskopët kanë ndryshuar dhe mundësuar materialeve të ndryshojnë, kompozitet tani përfshijnë nanokompozitet e kështu me radhë. Karakterizimi i materialeve ka ndryshuar në mënyrë dramatike në dekadën e fundit. Përparimet në mikroskopi dhe në teknikat analitike gjithashtu, kanë rezultuar në informacionit shtesë rreth materialeve. Nevoja për teknika shtesë për të plotësuar plotësisht materialet, vazhdon të ndihet për kuptimin e plotë të marrëdhënies strukturë-veti-proces.

3.2 Teknikat e përgjithshme

Një gamë shumë e gjerë teknikash analitike janë përdorur për të karakterizuar materialet polimerike. Gjithashtu, ekzistojnë tekste mbi bashkimet polimerike që përshkruajnë shumë teknika karakterizimi të materialeve polimerike [25]. Tekstet mbi mikroskopinë me fokus në materialet biologjike, janë shpesh të dobishme për mikroskopistin e materialeve, pasi materialet kanë të përbashkët tendencën për t'u zbutur, kërkojnë përmirësim kontrasti dhe vuajnë nga dëmtimi rrezatues në instrumentet me rreze elektrike. Karakterizimi fillestar i një materiali organik duhet të jetë kimik. Analiza elementare nga kimia e njomë ose spektroskopia mund të jetë e dobishme në pak raste, p.sh. për përcaktimin e shkallës së klorinimit në PE e klorinuar, por shumica e analizave kimike është në nivel të grupit funksional. Spektroskopia ultraviolet/e dukshme dhe spektroskopia e masës (MS) e fragmenteve të thyera nga zinxhiri polimerik përdoren shpesh. Spektroskopitë edhe më të zakonshëm, janë përthithja infra e kuqe (IR) dhe rezonanca magnetike bërthamore (NMR), e cila është shumë e rëndësishme. Të gjitha këto mund të dallojnë grupe kimike specifike në një sistem kompleks. Spektroskopia Raman mund të përdoret në pjesëza të vogla dhe në papastërti shumë më lehtë se spektroskopia IR, por IK dhe në veçanti transformimi Furier IR (ATR-FTIR) ka përparësi ndjeshmërinë dhe saktësinë. Rezonanca magnetike bërthamore jep gjithashtu informacion lokal, në shkallë shumë të imët, rreth mjedisit të atomeve të hulumtuara.

Pas njohjes së kimisë së molekulës, karakteristika tjetër e rëndësishme është shpërndarja e peshës molekulare, e cila përcaktohet nga një shkallë metodash tretjeje të kimisë fizike, viskometria, osmometria, shpërhapja e dritës dhe kromatografia e përjashtimit të masës. Metodat e karakterizimit kimik dhe fizik tejkalojnë fushën e polimereve. Për NMR e kampionëve solidë mund të përcaktojnë mobilitetin e atomeve në zona të ndryshme dhe orientimin e molekulave. Spektroskopitë IR dhe Raman janë gjithashtu të ndjeshme ndaj orientimit dhe kristalinitetit të kampionit.

Ka dhe dy lloje të përgjithshme karakterizimi fizik. Ato përfshijnë shpërbërjen e dritës, netroneve ,rrezeve X ose formimin e imazheve të polimereve nëpërmjet mikroskopisë. Difraksioni elektronik logjikisht i përket grupit të parë, por ai gjithmonë kryhet nga mikroskopi elektronik, kështu që ai i bashkëngjitet mikroskopisë. Kjo teknikë ndan me mikroskopinë aftësinë për të përcaktuar strukturën e zonës lokale, ndërsa metodat e tjera me shpërhapje përcaktojnë strukturën mesatare në një kampion me vëllim të madh.

Dekada e shkuar ka parë lindjen e imazherisë analitike, d.m.th imazheri duke përdorur sinjale nga instrumente të ndryshme analitike si mikroskopia FTIR dhe Raman, mikroskopia me rreze X dhe imazheria nga analiza sipërfaqësore duke përdorur spektrometrinë e masës jonike dytësore (SIMS) dhe spektrometrinë fotonike me rreze X (XPS) [74, 73].

3.3 Teknikat mikroskopike

Mikroskopia është studimi i strukturave të imta dhe i morfologjisë së objekteve nëpërmjet përdorimit të mikroskopit. Rezolucioni dhe kontrasti janë parametrat kyç në studimet mikroskopike. Kampioni si dhe metoda e përgatitjes së tij ndikojnë informacionin e përfutur pasi kontrasti duhet të lejojë dallimin e strukturave. Imazheria e fushës së bardhë optike e polimereve shumëfazore ka potencialin për të paraqitur detaje më të vogla se 1 μm ; gjithsesi, nëse polimeret janë transparente ato nuk mund të dallohen për shkak të mungesës së kontrastit. Ka ndryshime mes mikroskopëve në rezolucion, zmadhim, mekanizma kontrasti dhe thellësi fokusi dhe fushe. Mikroskopët optikë prodhojnë imazhe me thellësi të vogël fokusi, ndërsa mikroskopët me skanim elektronik (SEM) kanë thellësi të mëdha fokusi dhe fushe.

Ka shumë instrumente mikroskopike të disponueshme, të cilat mund të paraqesin detaje që variojnë nga shkalla e milimetrit deri në atë të nën-nanometrit (Tabela 3.1). Madhësia dhe shpërndarja e sferuliteve mund të vëzhgohet me teknika optike, por studimi më i detajuar kërkon mikroskopi elektronike.

Tabela 3.1: Teknikat karakterizuese vs shkallët e madhësisë

Shpërhapja e rrezeve X me kënd të gjerë	0.01 – 1.5 nm
Shpërhapja e rrezeve X me kënd të ngushtë	1.5 – 100 nm
Mikroskopia me transmision elektronik	0.2 nm – 0.2 mm
Mikroskopia me sonde skanuese	0.2 nm – 0.2mm
Mikroskopia me skanim elektronik	4 nm – 4 mm
Mikroskopia optike	200 nm – 200 μm
Shpërhapja e dritës	200 nm – 200 μm

Kristalet e vetme lamelare mund të shihen me mikroskopë optikë me kontrast fazor, por kjo kërkon TEM për imazheri dhe matje të detajuar. Mikroskopia e dritës së polarizuar është teknikë optike, e cila përmirëson kontrastin në materialet kristaline. Teknikat optike me kontrast fazor përmirësojnë kontrastin mes polimereve transparente, por kanë veti të ndryshme optike të tilla si indeksin e transparencës dhe trashësinë [79, 80, 81]. Teknikat e dritës së reflektuar paraqesin sipërfaqen e strukturës dhe mundësojnë observimin e teksturave të brendshme të copave

polimerike të holla nëpërmjet dritës së transmetuar. Kombinime të këtyre teknikave mikroskopike mundësojnë imazhe të morfologjisë së materialeve polimerike. Studime të ndryshme përshkruajnë më tej teknikat mikroskopike dhe mundësojnë përshkrime dhe përcaktime të mikroskopëve dhe parimeve bazë. Analiza dhe përpunimi i imazhit janë marrë seriozisht me përmirësimin e imazherisë digjitale me SEM, TEM dhe mikroskopisë me sondë skanuese.

3.4 Metodatat e përgatitjes së kampionit

Shkalla e metodave të përgatitjes së kampionit është thujse aq e gjerë sa edhe materialet që do të përgatiten për observim. Metalet dhe qeramikat përgatiten sipas metodave standarde të njohura, ndërsa materialet biologjike përgatiten sipas metodave specifike të zhvilluara për këtë observim. Materialet polimerike janë pak më të reja se materialet e tjera, kanë gamë të gjerë formash, llojesh dhe problemesh potenciale që janë të ngjashme me ato të metaleve, qeramikave dhe materialeve biologjike. Polimeret kanë të përbashkët me materialet biologjike numrin e vogël atomik, shpërhapjen e vogël të dritës duke patur kështu kontrast të ulët në TEM. Nga ana tjetër, ata janë shumë të ndjeshëm ndaj rrezes dhe kjo duhet të merret parasysh. Ashtu si metalet dhe qeramikat, polimeret mund të mbushen me materiale të forta inorganike. Llojet e metodave të zhvilluara për polimeret janë bashkim i metodave të njohura për metalet dhe materialet biologjike dhe janë adaptuar për makromolekulat.

Ekzistojnë shumë probleme karakterizimi për mikroskopinë kur aplikohen metoda përgatitjeje në të paktën hapat e para të studimit morfologjik. Gjithsesi shumica e polimereve duhet të përgatiten duke patur tre gjëra në mendje: 1) izolimin e sipërfaqes vëllimore, 2) përmirësimin e kontrastit dhe 3) minimizimin e dëmtimit nga rrezatimi. Për studime të sipërfaqes, prerja e thjeshtë nga vëllimi prodhon kampionin me interes [73]. Kampionët vëllimorë përftohen duke prerë, thyer, poleruar ose seksionuar. Një problem i madh i polimereve të seksionuar për TEM është mungesa e theksuar e kontrastit. Polimeret kanë fuqi të vogël shpërhapjeje që krijon kontrastin e ulët. Metodatat që janë përdorur për përmirësimin e kontrastit përfshijnë ngjyrosjen, gërvishtjen, përsëritjen, hijezimin dhe dekorimin e metalit. Veshjet përcjellëse aplikohen për të përmirësuar kontrastin dhe për të minimizuar dëmtimin nga rrezatimi. Metodatat e përdorura përfshijnë hijezimin e metalit, formimin e filmave mbështetës prej karboni, veshjet përcjellëse për SEM, veshjet metalike për mikroskopinë optike dhe dekorimin me ar. Kampionët për SEM zakonisht duhet të jenë përcjellës elektrikë në mënyrë që të prodhojnë elektrone dytësore dhe që të minimizojnë ngarkesën, pasi polimeret janë përgjithësisht jopërcjellës [74].

Teknikat me tension ose vakum të ulët mund të kufizojnë nevojën për këto metoda përgatitjeje. Përsëritja varet nga aplikimi i veshjeve përcjellëse për formimin e tyre. Metoda të tjera të përshtatura për përgatitjen mikroskopike të materialeve të buta të deformueshme janë tharja ngrirëse, tharja e pikës kritike dhe ngrirja thyerje-brinjëve, e cila është zhvilluar fillimisht nga biologët. Përdorimi i teknikave më të reja SPM ka lejuar përdorimin e disa metodave të reja për përgatitjen e kampionit, por morfologjia e detajuar shpesh kërkon metoda speciale duke përfshirë seksionimin për të përgatitur faqen e një blloku të sheshtë për studimin, ngjyrosjen dhe krijimin e brinjëve për të përmirësuar kontrastin.

Metodat për përgatitjen e kampionit të pëdorura për mikroskopinë e polimereve përfshijnë përdorimin e shumë materialeve toksike si dhe përdorimin e instrumenteve me rrezikshmëri rrezatimi.

3.5 Aplikimi i mikroskopisë së polimereve

Përdorimi në rritje e mikroskopive optike, elektronike dhe me sondë skanuese në studimin e polimereve ka krijuar pranim të gjerë të këtyre teknikave të kombinuara me nevojën për materiale polimerike me performancë më të lartë dhe kosto më të ulët. Është e mirënjohur se strukturat e pranishme në një polimer reflektojnë ndryshoret e procesit dhe ato ndikojnë shumë vetitë fizike dhe mekanike. Kështu, vetitë e materialeve polimerike ndikohen nga përmbajtja e tyre kimike, historiku i përpunimit dhe morfologjia e krijuar. Studimet morfologjike përfshijnë dy aspekte para vetë studimit: përzgjedhjen e teknikave instrumentale dhe zhvillimin e metodave të përgatitjes së kampionit. Vëzhgimet strukturore duhet të lidhen me vetitë e materialit në mënyrë që të zhvillohet njohja e materialit. Një problem i madh në aplikimin e mikroskopisë në studimin e polimereve është interpretimi korrekt i imazhit, i cili përfshin kuptimin e natyrës së materialeve, teknikave të pëdorura, metodave të përgatitjes së kampionëve dhe artifaktet potenciale.

Një problem i madh me mikroskopët elektronikë është edhe se rrezatimi ose rrezja shpesh ndryshon polimerin gjatë imazherisë dhe natyra e ndryshimeve potenciale duhet të merret parasysh për interpretimin e saktë të imazhit. Përfitimet e mikroskopisë optike dhe me sondë skanuese janë që nuk ndodh ky dëmtim.

Por cilat janë metodat kryesore të përgatitjes së kampionit për studimin e materialeve polimerike nëpërmjet metodave mikroskopike? Kjo mund të organizohet me njërin nga dy mënyrat, pra sipas metodës mikroskopike ose sipas metodës së përgatitjes. Zgjedhja e bërë lidhet me përshkrimin e secilit lloj përgatitjeje e kampionit për të gjithë mikroskopitë në mënyrë që të minimizojmë mbikalimet dhe të lehtësojmë përdorimin për referenca. Metodat e përgatitjes të përzgjedhura për diskutim janë më të zakonshmet dhe më të përdorshmet në laboratorët industrial [89].

3.6 Teknikat mikroskopike në zhvillim

Teknika të reja mikroskopike vazhdojnë të krijohen dhe vitet e fundit kanë qenë veçanërisht aktive pasi mikroskopët e rinj kanë hapur fushën e nanoteknologjisë. Disa teknika të reja janë shtesa dhe modifikime të teknologjisë ekzistuese, ndërsa të tjerat janë tërësisht të reja. Një botim i vitit 1989 i Revistës së mikroskopisë mundëson një përmbledhje të gamës së madhe të mikroskopëve të disponueshëm. Punimi mbulon historinë e të gjitha teknikave dhe prospekte mbi të ardhmen e tyre në këndvështrimin e kohës. Sot, disa prej atyre prospekteve janë kthyer në sisteme reale të komercializuara, larg duarve të zhvilluesve të instrumenteve por në duart e mikroskopistëve. Vëmendje kryesore i është kushtuar rezolucionit të madh në të gjithë mikroskopët, duke mundësuar imazherinë e detajeve shumë më të imta për shumë materiale, veçanërisht për të ashtuqujturit nanomateriale. Këto teknika të reja përfshijnë mikroskopinë me skanim konfokal, mikroskopinë elektronike me skanim me rezolucion të lartë dhe me tension të

ulët si dhe mikroskopinë me skanim elektronik me trysni të lartë të njohur gjithashtu edhe si mikroskopi me skanim elektronik me pak vakum. Shumë polimere mund të hulumtohen në këtë të fundit, duke përfshirë ato që janë hidratuar ose të njomë, duke mundësuar eksperimente dinamike edhe pse ka pak humbje rezolucioni. Mikroskopia me transmetim elektronik me rezolucion të lartë nuk është e re, por është e vështirë që ajo të aplikohet në materialet polimerike duke ngadalësuar transferimin në mikroskopinë e polimereve [71,72,73].

Në mënyrë të ngjashme, spektroskopia elektronike me humbje energjitike ka qenë e njohur prej kohësh, por vetëm kohët e fundit është aplikuar për polimeret. Një tjetër teknikë relativisht e re është mikroskopia me rreze X, e cila është aplikuar ndaj polimereve [81].

Më e fundit është shpikja e mikroskopit me sondë skanuese, i cili përfshin mikroskopin me skanim me tunel dhe mikroskopin me forcë atomike.

Këto instrumente mund të paraqesin atomet individuale dhe mund të veprojnë në trysni atmosferike ose edhe nën ujë. Mikroskopi me forcë atomike nuk kërkon përgatitje kampioni përveç krijimit ose ekspozimit të sipërfaqes që na intereson, edhe pse shumë metoda të sofistikuar, të ngjashme me ato të përdorura për mikroskopin tradicional, janë përdorur për studime me rezolucion të lartë. Me të tilla aftësi, nuk është e habitshme që zhvillimi dhe komercializimi ka qenë kaq i shpejtë. Instrumentet e reja kanë sjellë ndryshime të rëndësishme në imazherinë e të gjitha materialeve duke përfshirë ato biologjike dhe polimeret sintetike [84].

Kapitulli IV

METODAT E KARAKTERIZIMIT TË MATERIALEVE GOMAVE

4.1 Hyrje

Infrared (IR) është metodë e spektroskopisë vibruese e përdorur prej dekadash si mjet për identifikimin dhe karakterizimin e materialeve polimerike. Spektroskopia infra e kuqe është një nga mjetet më të fuqishme të spektroskopisë të disponueshme për analizat e sistemeve të polimereve, e cila ka ndjeshmëri të lartë. Ajo bazohet në absorbimin e rrezatimit elektromagnetik të një lidhjeje të caktuar. Nëpërmjet fizikës kuantike mund të përcaktohen mënyrat e absorbimit, frekuenca dhe sasia e energjisë së absorbuar nga çdo molekulë. Absorbimi në një frekuencë karakteristike është masë e përqëndrimit të specieve kimike. Kërkesa për një metodë të analizës së polimereve sintetike ishte bazike për zhvillimin e instrumenteve analitike infra të kuqe gjatë Luftës së Dytë Botërore. Stadi i parë në analizën e një polimeri është identifikimi i tipit specifik të tij në kampionin e dhënë. Kjo mund të jetë e komplikuar sidomos në një kampion të formuluar për shkak të pranisë së shtesave. Spektroskopia me infra të kuqe ofron informacion mbi polimerin bazë dhe mbi shtesën e pranishme. Stadi i dytë, në qoftë se është e mundur, ka të bëjë me përcaktimin e detajeve dhe karakteristikave kimike - fizike, të cilat do të përcaktojnë cilësinë dhe vetitë e polimerit. Të tjera karakteristika të rëndësishme janë shtesat specifike në një produkt të formuluar dhe vetitë fizike që përfshijnë peshën molekulare, kristalizimin dhe orientimin e zinxhirëve.

Spektroskopia me infra të kuqe është një teknikë e përdorur gjerësisht, e cila për shumë vite ka qenë një mjet shumë i rëndësishëm për hulumtimin e proceseve kimike dhe të strukturës. Kombinimi i spektroskopisë infra të kuqe me teoritë e reflektimit kanë bërë të mundur përparime të mëdha në analizën e sipërfaqes [81,94].

Teknika specifike të reflektueshmërisë IR mund të ndahet në zona të reflektimit spektral, reflektimit difuziv dhe reflektimit të brendshëm. Kjo energji e absorbuar nga spektrat i korrespondon frekuencës së vibrimit të një pjese të molekulave në mostër. Energjia e rrezatimit infrakuqe nuk mund të lejojë kalime në nivele elektronike por vetëm kalime në nivele luhatje dhe rrotullimi. Vibrimi molekulave ka rolin kryesor në interpretimin e spektrave infrakuqe. Një molekulë e thjeshtë mund të japë spektra tepër kompleks.

Disa grupe atome mund të japin frekuenca të afërta apo dhe të njëjta, pavarësisht nga struktura që paraqet materiali. Pikërisht, është kjo karakteristikë që shfrytëzohet për të marrë më shumë informacion në lidhje me strukturën duke përdorur inspektime të thjeshta të cilat i referohen grafikëve që paraqiten si karakteristikë e këtyre grupeve. Kjo e fundit shpesh emërtohet reflektimi i plotë i zbutur (ATR) (attenuated total reflectance) dhe do të trajtohet më tej.

Pajisja e përdorur për të provuar mostrat është Spectrometer Bruker Tensor 27 e Laboratori Doganore (Figura 4.1), e pajisur me Platinum ATR, duke mundësuar analizën e mostrave të hollë pa ndonjë përgatitje paraprake. Rezolucioni i instrumentit ishte 4cm^{-1} . Intervali i numrit të valës u

mat nga 370 në 4000cm^{-1} . Numri i akumulimeve për të zvogëluar zhurmën ishte 10 . Për analizat strukturore dhe identifikimin e mbushësit u përdor softëare OPUS [76].



Figura 4.1: Spektrometer Bruker Tensor 27 me sistemin ATR (ATR-FTIR)

4.2. Parimet/Mënyrat e zakonshme të vibrimit

Bashkëveprimi i rrezatimit infra të kuq me lëndën mund të kuptohet në termat e ndryshimeve në dipolet e molekulës, lidhur me vibrimin dhe rrotullimin. Një molekulë mund të vibrojë në disa mënyra dhe secila prej tyre mund të quhet mënyrë e vibrimit. Marrim si shembull rastin e thjeshtë të molekulave dyatomike. Molekula të tilla kanë tre shkallë lirie transmetimi dhe dy gradë lirie rrotulluese. Atomet në molekula mund të lëvizin në lidhje me një tjetër, që nënkupton, gjatësia e lidhjes mund të ndryshojë, ose një atom mund të lëviz nga plani prezent. Ky është një përshkrim i lëvizjes tendosëse dhe përkulëse që i referohen vibrimit. Për molekulat diatomike, është i mundur vetëm vibrimi që i korrespondon lidhjeve tendosëse dhe ngjeshëse. Molekulat shumë atomike përmbajnë (N) atome dhe kanë $3N$ shkallë lirie.

Duke parë së pari rastin e molekulave që përmbajnë 3 atome, mund të dallohen dy grupe, linear dhe jo linear. Dy shembuj të molekulave që përmbajnë 3 atome, lineare dhe jo lineare janë; CO_2 dhe H_2O .

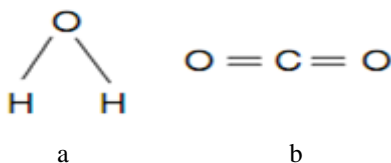


Figura 4.2: Molekula dyatomike a. jo-lineare, b. Lineare

Rrezatimi infra i kuq në frekuenca më të vogla se 100 cm^{-1} absorbohet nga molekulat organike dhe konvertohet në energji molekulare të rrotullimit. Rrezatimi infrakuqe në zonën $100-10000\text{ cm}^{-1}$ absorbohet nga molekulat organike dhe konvertohet në energji të vibrimit. Frekuenca e gjatësisë së valës së absorbuar varet në masën relative të atomeve, forcën e qëndrueshmërisë së lidhjes dhe në gjeometrinë e atomit. Pozicioni i spektrave IR prezantohet si numri i pikut të valës

(v) njësia e të cilit është cm^{-1} . Kjo njësi është proporcionale me energjinë e vibrimit. Gjatësia e valës (λ) në literaturën e vjetër në njësitë e mikrometrit ($\mu m=10^{-6}$). Numri valës lidhet reciprokisht me gjatësinë e valës nëpërmjet relacionit:

$$\nu[cm^{-1}] = \lambda \cdot 10^4[\mu m] \quad (4.1)$$

Shënojmë që numri i valës quhet ndryshe “frekuencë”. Megjithatë kjo nuk është e saktë, sepse numri valës (në njësitë e cm^{-1}), është i njëjtë me $1 \times 10^4/\lambda$ në njësitë e μm , ndërsa frekuenca në Hz është e njëjtë me c/λ në μm , ku c është shpejtësia e dritës ($2.99 \times 10^{10} cm/s$). Gjithashtu, theksojmë se këto spektra janë të ndryshëm nga njëri tjetri në aparencë. Intensiteti i bandës së rrezeve mund të shprehet ndryshe si transmitancë (T) ose absorbancë (A). Absorbanca është logaritmi me bazë 10 i të anasjelltës së transmitances:

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.2)$$

Shikohen dy tipe të vibrimit të molekulave: tendosje (*stretching*) dhe përkulje (*bending*). Vibrimi tendosës është një lëvizje ritmike përgjatë aksit të lidhjeve, e tillë që distanca ndëratomike të rritet ose të zvogëlohet. Vibrimi në përkulje mund të ndodhë në lidhjet me një atom të zakonshëm ose lëvizja e një grupi të atomeve. Në studimet që zhvillohen nëpërmjet IR merren vetëm ato molekula që pësojnë vibrime të tilla të cilat rezultojnë në ndryshime në momentin dipolar të molekulës.

Një molekulë ka disa gradë lirie, e cila jepet si total i gradëve të lirisë për secilin nga atomet që përmban. Çdo atom ka tre gradë lirie që korrespondojnë me boshtin karteziqian (x, y, z), të nevojshme për të përshkruar pozicionin e tij relativ në lidhje me atomet e tjerë në molekulë. Një molekulë me n atome ka $3n$ gradë lirie. Për një molekulë jo lineare, tre gradë lirie përshkruajnë rrotullimin (rotation) dhe tre përshkruajnë (transmetim); të mbeturat $3n-6$ gradë lirie janë gradë lirie të vibrimit. Molekulat lineare kanë $3n-5$ gradë lirie të vibrimit, për vetëm dy gradë lirie kërkohet të përshkruhet rrotullimi. Vibrimi fundamental nuk përfshin ndryshimet në qendrën e gravitetit të molekulës. Më poshtë janë treguar tri format më të rëndësishme të vibrimit për molekulën jo lineare triatomike të ujit.

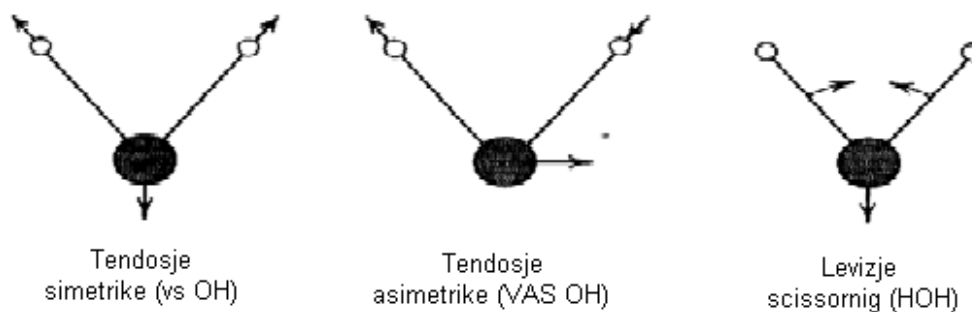


Figura 4.3: Tri mënyrat e vibrimit për molekulën e ujit

Molekula e CO₂ është lineare dhe përmban tre atome, megjithatë ajo ka 4 forma kryesore të vibrimit [(3x3)-5].

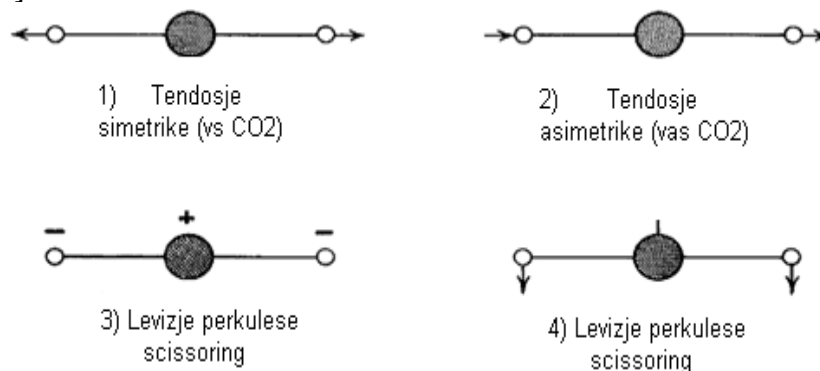


Figura 4.4: Mënyrat e vibrimit të molekulës së CO₂

Vibrimi tendosës simetrik (1) është inaktiv në IR, meqenëse nuk prodhon ndryshime në momentin dipolar të molekulës. Vibrimi përkulës në 3 dhe 4 janë të njëvlershëm dhe kanë të njëjtën frekuencë.

Mënyrat e ndryshme tendosëse dhe përkulëse të vibrimit për një grup AX₂ shfaqen si një porcion i molekulës, për shembull në Figurën 4.5 tregohet për grupin CH₂. Rregulli 3n-6 nuk aplikohet meqenëse grupi CH₂ përfaqëson një pjesë të molekulës.

Funksioni për frekuencat tendosëse mund të përafrohen duke përdorur ligjin e Hooke. Në aplikimin e ligjit, dy atome dhe lidhjet midis tyre trajtohen si lëkundje harmonike të thjeshta që bashkohen nga një sustë. Ekuacioni më poshtëm, i derivuar nga ligji i Hooke, tregon lidhjen midis frekuencës së lëkundjes, masës së atomit dhe forcës konstante të lidhjes.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

Ku:

ϑ = frekuenca vibrimit (cm⁻¹)

c = shpejtësia dritës (cm/s)

f = forca konstante e lidhjes (dyne/cm)

M_x dhe M_y = masa në (g), respektivisht, e atomit x dhe y

Vlera e f është përafërsisht = 5 * 10⁵ dyne/cm, për lidhjet njëshe dhe dy apo trefishi i kësaj vlere për lidhjet dyfishe apo trefishe. Duke zëvendësuar në formulën më sipër vlerat të marra për lidhjen C-H të masave të tyre, respektivisht, 19.8 * 10⁻²⁴g dhe 1.64 * 10⁻²⁴g për C dhe H, marrim frekuencën e vibrimit të lidhjes tendosëse në 3040 cm⁻¹. Në të vërtetë frekuenca e vibrimit për lidhjen C-H e studiuar tek grupi metil merret në 2850 dhe 2960 cm⁻¹. Kjo do të thotë që llogaritjet nuk janë shumë të sakta sepse nuk merret parasysh efekti i mjedisit mbi molekulat. Frekuenca e marrë nga absorbimi i IR zakonisht përdoret për të llogaritur forcën konstante të lidhjes.

Zhvendosjet në frekuencën e absorbimit duke u ndjekur nga hidrogjeni i rëndë është marrë shpesh si funksion i frekuencës së C-H. Ekuacioni më sipërmund të përdoret për të vlerësuar në frekuencën tendosëse si rezultat i hidrogjenit të rëndë. Termi $[M_x M_y / (M_x + M_y)]$ do të jetë i njëjtë me $M_c M_H / (M_c + M_H)$ për komponimet C-H. Meqenëse $M_c \gg M_H$, ky term është përafërsisht i njëjtë me $M_c M_H / M_c$ ose me M_H .

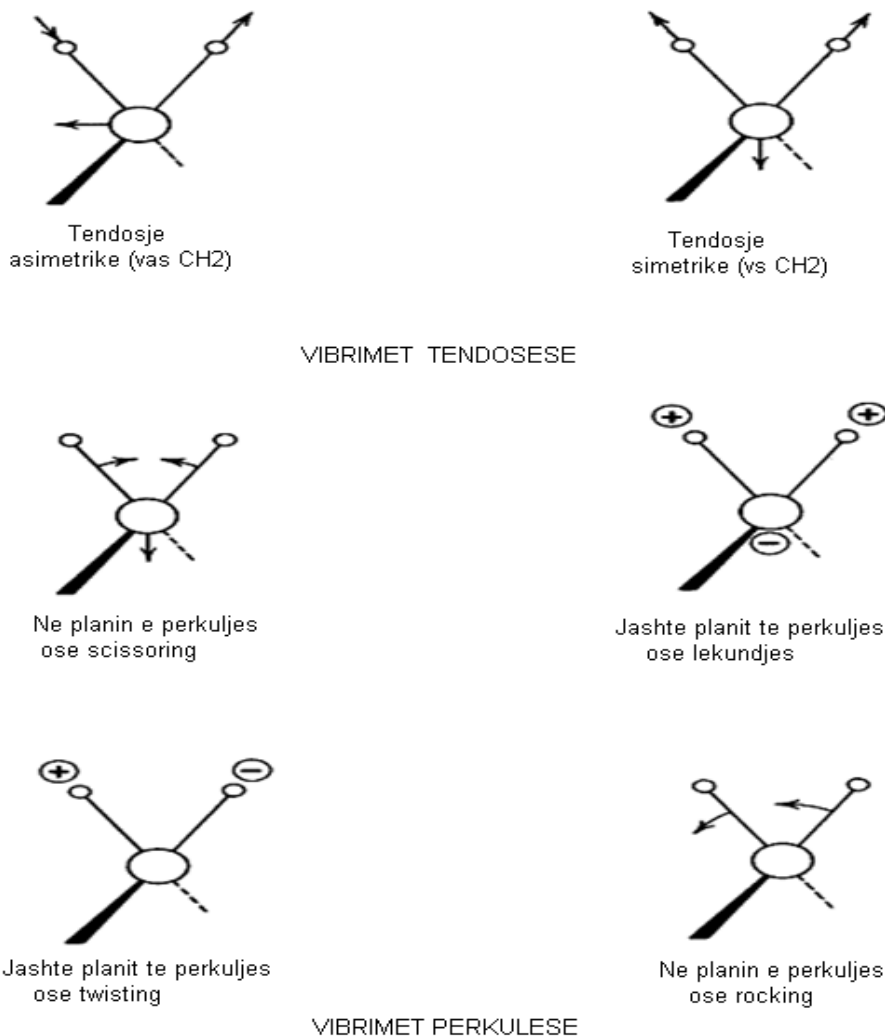


Figura 4.5: Mënyrat e vibrimit të grupit CH₂ [101]

Kështu për komponimet C-D termi është i njëjtë me MD, frekuenca nga aplikimi ligjit të Hooke është inverse proporcional me rrënjën katrore të masës së izotopit të hidrogjenit dhe raporti i C-H me C-D është i njëjtë me $\sqrt{2}$. Nëqoftëse raporti frekuencave duke ndjekur hidrogjenin e rëndë, është më i vogël se $\sqrt{2}$, ne mund të supozojmë që vibrimi nuk është thjeshtë një lëkundje tendosëse e C-H, por një lëkundje e miksuar duke përfshirë bashkëveprimin me vibrime të tjerë. Në tabelën më poshtë jepen zonat e absorbimit në varësi të lidhjeve.

Tabela 4.1: Zonat ku ndodh absorbimi në varësi të lidhjes

Tipi I lidhjes	Zona absorbimit
C-C , C-O, C-N	1300-800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500
C≡C, C≡N	2300-2000
C-H, O-H, N-H	3800-2700

Për të përafuar frekuencën në bazë të lidhjeve (duke u bazuar në aplikimin e ligjit të Hookes) duhet të marrim në konsideratë fortësinë e lidhjeve dhe masën atomike. Për shembull, një krahasim sipërfaqësor i grupit C-H me grupin F-H, duke u bazuar në masën atomike, çon në konkluzionet që frekuenca tendosëse e grupit F-H do të merret në frekuencë më të vogël se ajo e lidhjes C-H. Megjithatë rolin më të rëndësishëm nuk e luan rritja në masën atomike, por rolin më të rëndësishëm e ka forca e qëndrueshmërisë e cila rritet në tabelën e sistemit periodik nga e majta në të djathtë. Kështu grupi F-H absorbon në frekuenca 4138 cm^{-1} dhe grupi C-H në frekuenca 3040 cm^{-1} . Në përgjithësi grupet që kanë një dipol të fortë japin një rritje në absorbim në IR [93,94,95,101].

4.3. Bashkëveprimet në çift

Kur dy lidhje lëkundëse ndajnë të njëjtin atom, ato rrallë sillen si lëkundje individuale (veç rastin kur frekuencat lëkundëse të tyre janë plotësisht të ndryshme). Kjo është sepse ekziston një bashkëveprim mekanik në çift midis lëkundjeve. Për shembull molekula e dyoksidit të karbonit, e cila konsiston në dy lidhje C=O, ka dy mënyra vibrimi kryesore, një asimetrike dhe një simetrike. Mënyra simetrike tendosëse nuk prodhon ndryshime në momentin dipolar të molekulës dhe si pasojë është inaktive në IR, por mund të merret lehtësisht në spektrat Raman në gjatësinë e valës 1340 cm^{-1} . Mënyra asimetrike tendosëse meqenëse prodhon ndryshime në momentin dipolar të molekulës në IR është aktive dhe absorbimi merret në frekuenca të larta 2350 cm^{-1} .

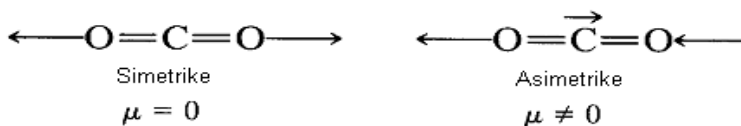


Figura 4.6: Mënyrat e tendosjes simetrike dhe asimetrike [101]

Diferencat në frekuencat e absorbimit shpjegohen me faktin e këtij bashkëveprimi mekanik në çift për molekulën e dyoksidit të karbonit. Në rastin kur merren si studim dy grupe karbonike të ketoneve të ndarë nga një ose më shumë atome karboni, shfaqet një absorbim normal në 1715 cm^{-1} sepse ky çift është penguar nga ndërhyrja e atomeve karbon. Vibrimi si rezultat i lidhjeve shkakton ndryshime në çift. Kështu marrim si shembull unazën C-H larg planit të përkuljes. Frekuencat e molekulave aromatike varen nga numri i atomeve hidrogjen të afërt në unazë; çifti midis atomeve hidrogjen është influencuar nga lidhja e C-C në unazë me të cilët atomet e hidrogjenit janë lidhur.

Kërkesat për një bashkëveprim efektiv në çift mund të përmbliidhen shkurtimisht me poshtë:

- I. Kur ndodh bashkëveprimi duhet që vibrimi të jetë i njëjtë për specie simetrike.
- II. Për çiftet e fort midis vibrimeve tendosëse kërkojnë një atom të përbashkët midis grupeve.
- III. Bashkëveprimi është i fortë kur çiftet në grup absorbojnë individualisht, në frekuenca të afërta.
- IV. Kërkohet një lidhje e zakonshme për të krijuar një çift në vibrimet përkulëse.
- V. Çiftet janë të neglizhueshëm kur grupet janë të ndarë nga një ose më shumë atome karboni dhe vibrimet janë reciprokisht pingul.

4.4. Përcaktimi i kristalitetit dhe dendësisë në sistemet polimerike

Në një spektër të një polimeri të morfologjisë së përzier, disa pjesë të absorbimit janë caktuar në pjesët kristalore të polimerit; të tjerat në pjesët amorge dhe pjesa e mbetur mund të jetë e përbashkët për të dyja. Intensiteti i grupeve morfologjikisht specifike të absorbimit korrespondon me kontributet relative të përbërësve kristalorë dhe amorfë. Nëse intensitetet janë të lidhura me të dhënat e analizës kristalografike ose termike të rrezeve X të polimerit, kontributet kristaline dhe amorf mund të përcaktohen. Një metodë alternative për sisteme të caktuara polimeresh përfiton avantazh të diferencës në dendësi midis fazave kristalore dhe amorfike të një polimeri. Densiteti mund të shprehet si:

$$100 \div r = X \div r_c + 100 - X \div r_a \quad (4.4)$$

Ku:

X – është shkalla e kristalitetit (në %), dhe
 r_c dhe r_a janë përkatësisht densiteti i fazave kristaline dhe amorfike.

Shkalla e kristalitetit, X , mund të shprehet si:

$$X(\%) = \frac{1/r_a - 1/r}{(1/r_a - 1/r_c)} * 100 = \frac{r - r_a}{r_c - r_a} * \frac{r_c}{r_a} * 100 \quad (4.5)$$

Në disa raste, marrëdhënia mes densitetit të kampionit të përcaktuar eksperimentalisht dhe intensitetit të kreshtave të ndjeshme kristalore mund të përcaktohet nga marrëdhënia e mëposhtme:

$$r = C * \frac{A(c)}{t} \quad (4.6)$$

ku

C – është konstantja e përftuar eksperimentalisht,

$A(c)$ – është absorbimi i pikës kristalore të zgjedhur, dhe t është trashësia e kampionit.

Nëse përzgjidhet një brez absorbimi nga shtylla kurrizore e polimerit, i cili është i pavarur nga

morfologjia, është e mundur të ripërcaktohet marrëdhënia pa termin e trashësisë së kampionit:

$$r = C' * \frac{A(c)}{A(r)} \quad (4.7)$$

ku

$A(r)$ – është absorbimi i brezit të referencës së brendshme.

Duke zëvendësuar r në Ekuacionin (4.5) përmes Ekuacionit (4.6), kristalizmi mund të merret nga intensiteti i një kreshte të fazës kristalore. Është e rëndësishme të mbahet mend se kjo metodë supozon se ka vetëm faza amorge dhe kristaline në polimerin gjysmëkristalor. Siç është diskutuar në detaje nga D'Esposito dhe Koenig në studimet e tyre të kristalitetit, disa shirita thithës që janë dukshëm të ndjeshëm ndaj trajtimit termik, siç janë pjekja, nuk i kushtohet domosdoshmërisht rrjetës kristalore tridimensionale por rregullsisë lokale.

4.5. Orientimi i zinxhirëve të polimerit

Disa fletë dhe fije polimere përgatiten në mënyrë të tillë që zinxhirët polimerë të orientohen në hapësirë. Shkalla e orientimit të zinxhirit të polimerit lidhet me vetitë fizike të tij. Për shembull, shtresa të caktuara të polipropilenit dhe polietilenit janë të orientuara pjesërisht në një drejtim për shkak të mënyrës se si shtresat janë tërhequr gjatë prodhimit. Shtresa të tilla të orientuara mund të shqyrtohen lehtësisht në një drejtim, por jo në një tjetër, ose mund të preferohen të shtrihen në një drejtim. Intensiteti absorbues IR i një grupi është më i fortë kur drejtimi i momentit të tranzicionit të vibrimit dhe vektorit elektrik të dritës janë paralel me njëri-tjetrin dhe bëhet minimal kur drejtimet e tyre janë pingul. Për fibrat polimere dhe shtresat që janë tërhequr në një drejtim, intensitetet e absorbimeve paralele dhe pingule jepen nga $A_{\parallel} \propto \cos^2 \theta$ dhe $A_{\perp} \propto \sin^2 \theta$ [93]

4.6. Kalibrimi i pajisjes FTIR-ATR

4.6.1. Identifikimi

Duke përdorur spektroskopinë FT-IR mund të investigojmë strukturën e gomave, në qoftë se nuk e njohim atë. Kështu, duke u bazuar te spektrat që marrim pas analizës së kampionit me spektroskopinë IR, gjejmë tipin e polimerit të përdorur. Kjo bëhet duke marrë në shqyrtim secilin prej kreshtave të formuara, ku secili prej tyre jep një informacion mbi lidhjet në bazë të të cilave ky polimer është formuar. Në këto spektra mund të dallojmë zonën ku ndodhen lidhjet C-H në gjatësi vale të ndryshme, çfarë tregon nëse përmbahen grupe aromatike dhe alifatike. Unazat tipike të benzenit mund të merren në zonat ku ekziston lidhja tendosëse C-H në gjatësi vale 3100-3000 cm^{-1} . Kopolimeret formohen nga dy ose më shumë tipe të ndryshme monomeresh. Përbërja e kopolimereve mund të përcaktohet duke përdorur spektroskopinë IR. Për shembull, në rastin e kopolimerit klorid vinili- acetat vinili, raporti i absorbimit të acetatit në gjatësi vale 1740 cm^{-1} ndaj metil kloridit të vinilit në gjatësi vale 1430 cm^{-1} , mund të përdoret për analizën sasiore. Kopolimeret me përbërje të njohur mund të shërbejnë për kalibrime. Duhet treguar kujdes sepse

pozicioni i linjave të grupit të rrezeve infra të kuqe ndaj komponenteve të kopolimerit mund të ndikohet nga renditja e monomereve përbërëse. Në spektrat IR të kopolimerit stiren-akril nitrili, raporti i absorbimit të vibrimit akrilnitril $C\equiv N$ nitril shtrihen në 2250 cm^{-1} dhe unazave të stirenit në vibrim në 1600 cm^{-1} [100, 102].

Tabela 4.2: Analiza IR për kopolimeri

Përqendrimi stiren- butadien	Absorbimi në 2250 cm^{-1}	Absorbimi në 1600 cm^{-1}
10	0.230	0.383
20	0.223	0.177
30	0.23	0.120
40	0.235	0.0909
50	0.227	0.0701
60	0.231	0.0592

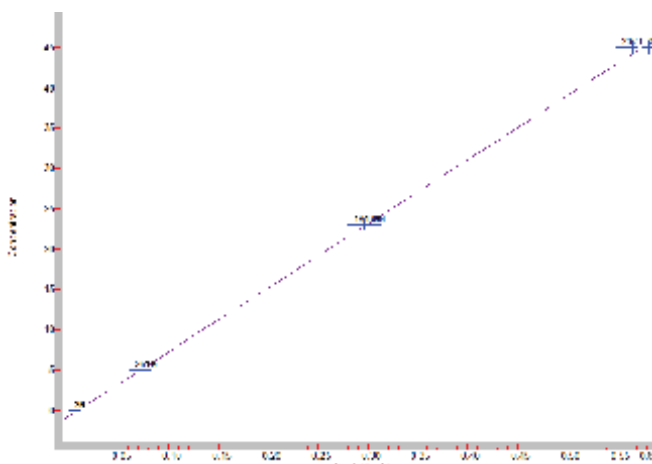


Figura 4.7: Kurba e kalibrimit të kopolimerit SBR duke përdorur Thithja e lartësisë së pikut 699 cm^{-1}

Duke përdorur vlerat në tabelën më sipër, e cila jepet kur njihet përbërja e kopolimerit, marrim raportin $2250/1600$ si një funksion të përqendrimit dhe ndërtojmë varësinë e tij. Siç shikohet në figurën 2.3 kjo varësi është lineare dhe mund të përdoret më pas si një diagramë kalibruese. Kështu studiohet një kampion i një kopolimeri stiren-akrilnitril me përbërje të panjohur. Vlerat e absorbimit në gjatësi vale 2250 dhe 1600 cm^{-1} janë respektivisht 0.205 dhe 0.121 , raporti i tyre do të ketë vlerën $0.205/0.121=1.70$ dhe duke u nisur nga grafiku jepet përqendrimi i akrilnitrilit në 26.6% për këtë kopolimer. Kështu, përbërja është 73.4% stiren dhe 26.6% akrilnitril [97].

Shpesh polimeret gjenden si përzierje e materialeve polimerike dhe konsistojnë në shtimin në sasi të vogla të polimereve apo kopolimereve të tjera. Spektroskopia IR është një teknikë e zakonshme e përdorur për ekzaminimin e polimereve të përziera. Në qoftë se dy polimere janë të papërziershme, spektrat IR mund të merren si shuma e dy komponenteve. Ndarja e fazave

nënkupton që komponentet e polimerit në përzierje mund të kenë një mjedis të ngjashëm me atë të polimerit të pastër. Në qoftë se polimeret janë të përziershme, ekziston mundësia e bashkëveprimit kimik midis vargjeve të polimerit. Bashkëveprime të tilla mund të çojnë drejt diferencës midis spektrave të polimereve në përzierje dhe të komponenteve të pastra[103].

4.6.2. Sipërfaqja ATR

Bazat e spektroskopisë ATR datojnë që nga fillimi i punës së Jacques Fahrenfort dhe N.J. Harrick, të cilët në mënyrë të pavarur hartuan teoritë e spektroskopisë ATR dhe sugjeruan një gamë aplikimesh. Kështu që, është e nevojshme të fillojmë përshkrimin tonë me një valë në zbehje dhe se si ajo lidhet me konceptin e reflektimit të brendshëm.

Koncepti i spektroskopisë së reflektimit të brendshëm nisët nga fakti se rrezatimi shpërhapës në një mjedis optikisht të dendur me indeks reflektiviteti n_1 i nënshtrohet reflektimit të brendshëm të plotë në një ndërfaqe të një mjedisi fqinj me densitet më të ulët optik (indeksi i reflektueshmërisë $n_2 < n_1$). Kjo valë quhet zbehëse dhe vjen nga rrënja latine evanescere, që do të thotë “tenton të zhduket ose të kthehet në avull” [26]. Fenomeni i mësipërm ndodh vetëm kur këndi i rënies tejkalon një kënd kritik θ_c të përcaktuar nga:

$$\sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.8)$$

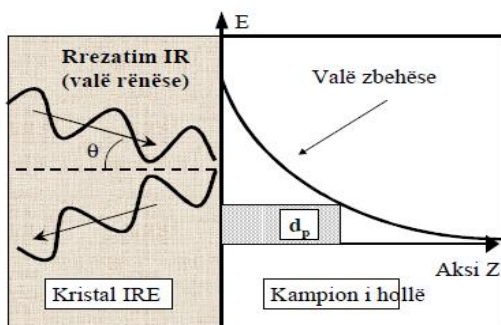


Figura 4.8. Skematizim i valës zbehëse të formuar në sipërfaqen e reflektimit të brendshëm element-kampion. d_p përcaktohet si thellësia e penetrimit.

Trajtimi i thjeshtë i Figurës 4.8 tregon një valë pingule plotësisht të reflektuar në ndërfaqe. Kjo valë përshkruhet më së miri si vala e interferencës e valëve rënëse dhe të reflektuara [27]. Disa veti karakteristike të fushës zbehëse janë:

Intensiteti i fushës në mjedisin me indeks reflektiviteti të ulët është jo zero dhe ka një komponent momental normal rrjedhje energjie në këtë mjedis, mesatarja e kohës së të cilës është zero. Kështu, nuk ka humbje energjie dhe përhapja e rrezatimit në materialin më të dendur reflektohet plotësisht në brendësi.

Fusha zbehëse është valë jopingule, e cila i ka përbërësit vektorialë në të gjitha drejtimet hapësinore. Kjo është një karakteristikë unike dhe ka shumë përfshirje.

Intensiteti i fushës zvogëlohet me rritjen e distancës në mjedis paralele me sipërfaqen. Kështu që, fusha ekziston vetëm pranë pjesës pranë me sipërfaqen.

Një rrjedhje energjie jo zero paralel me interfaqen krijon zhvendosje të valëve rënese dhe të reflektuara. Kjo njihet si ngritja Goos-Hanchen [26, 28, 29]. Shumë përpjekje janë bërë për të hulumtuar marrëdhëniet midis kësaj ngritjeje dhe thellësisë së penetrimit ose efektit të trashësisë, por nuk është arritur asgjë përfundimtare [30].

Zvogëlimi eksponencial i amplitudës së fushës elektrike (E) brenda mjedisit më të rrallë mund të përshkruhet si:

$$E = E_0 \exp \frac{-2\pi}{\lambda_1} (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2} z \quad (4.9)$$

Ku

E_0 = amplituda fillestare e fushës elektrike

λ_1 = gjatësia valore e rrezatimit në mjedisin më të dendur $\lambda = \lambda / n_1$

λ = gjatësia valore në hapësirën e lirë

θ = këndi i rënies $n_{21} = n_2 / n_1$

z = distanca nga sipërfaqja.

Siç u përmend më parë, vala zbehëse është jopingule dhe kështu ka përbërës në të gjitha drejtimet hapësinore. Kjo lejon përbërësit e saj vektorialë të bashkëveprojnë me dipolet në të gjitha drejtimet duke shkaktuar hulumtim më të plotë të materialit.

Pra ideja e reflektimit të brendshëm u përshkrua në terma të një mjedisi të rrallë jothithës. Gjithsesi, ky është rast ideal derisa pritet një përthithje energjie, veçanërisht në spektrin IR në shumicën e materialeve. Një komplikim i mëtejshëm që do të diskutohet më vonë është nënshtrimi i potencialit të indeksit reflektiv të mjedisit më të rrallë ndaj dispersionit përmes brezit të përthithjes.

Harrick dhe du Pre [31] propozuan një përshkrim të distancës përmes së cilës udhëton vala zbehëse. Një parametër i njohur si thellësia e penetrimit dp u përcaktua si thellësia në të cilën qëndrueshmëria e fushës E zvogëlohet në një madhësi $E \exp(-1)$. Me fjalë të tjera, është thellësia në mjedisin më të rrallë ku amplituda e valës zbehëse është vetëm 37% e vlerës së saj fillestare. Trashësia fillestare e materialit që shërben si kampion është gjithsesi më e madhe se vlera arbitrare dp e përcaktuar nga Harrick dhe duPre.

Thellësia e depërtimit u ilustrua nga Mirabella [32] duke përdorur polipropilen dhe polistiren. Për të dy polimeret në një element KRS-5 me reflektim të brendshëm (një përzierje eutektike e taliumit dhe iodideve të bromit) thellësia aktuale e kampionit u gjet të ishte afërsisht tre herë dp . Gjithsesi, vetëm 5% e vlerës fillestare të E_0 ose 0.25% të intensitetit fillestar mbetet në tre herë dp . Ky studim përdor një mjet shumë të saktë për matjen e thellësisë së depërtimit dhe saktëson shprehjen për amplitudën e fushës elektrike të përshkruar më lart, duke përfshirë që pjesa më e madhe e informacionit përftohet nga thellësi më e pakët penetrimi në kampion. Për më tepër, ekuacioni për fushën elektrike është derivuar nga supozimi i thithshmërisë zero, e cila mbështetet nga marrëveshja e shkëlqyer midis të dhënave të parashikuara dhe atyre eksperimentale. Kështu, mund të shihet se efekti i përthithjes është i vogël për shumicën e përbërjeve organike veçanërisht

për polimeret.

Në studimin e polimereve shumë aplikime për spektroskopinë FTIR-ATR përfshijnë karakterizimin e sipërfaqes së polimerit ose një tretjeje të lëngët [33, 34, 35, 36]. Zhvillimi i spektroskopisë ATR si teknikë e fuqishme për monitorimin e sjelljes difuzive të polimereve është relativisht e re. Metoda konvencionale përfshijnë kampionizim periodik dhe analiza të mëpasshme nëpërmjet peshimit, spektroskopisë, kromatografisë ose mjeteve radiometrike. Në të kundërt, FTIR-ATR lejon identifikimin e drejtpërdrejtë dhe të parevokueshëm si për kuantifikimin e ndërftuesit dhe ashtu të përqendrimit të tij në një film polimerik. Kjo karakteristikë mundëson zhvillimin e qetë të eksperimenteve duke siguruar saktësinë e tyre. Nevojitet një farë “kontrasti” për të dalluar depërtuesin nga matrica dhe krijohet nga diferencat në spektrin e vibrimit të dy materialeve.

Koncepti fillestar i spektroskopisë ATR është një mjet për monitorimin e difuzionit dhe daton studimet e hershme mbi ngjitshmërinë të Vorenkamp et al. [37]. Duke përdorur këtë teknikë, ata vëzhguan një rritje në bandën e zgjatur të karbonilit të poli(methyl metakrilatit) kur ai difuzonte në një shtresë poli(vinil kloridi). Gjithsesi, ata nuk kuantifikuan këtë vëzhgim ose nuk llogaritën ndonjë koeficient difuzioni.

Kuantifikimi i procesit të transportit u synua nga Remizov et al. [38] në molekula të vogla që difuzonin në polietilen dhe nga Kausch dhe Jud [39] në ndërdifuzionin e polimerit të polistirenit dhe poliakrilonitrilit. Asnjëri prej këtyre studimeve nuk ishte i suksesshëm përderisa natyra dobësuese eksponenciale e fushës zbehëse nuk merrej parasysh. Gjithashtu eksperimentet nuk kryheshin in-situ, duke lejuar gabim të madh eksperimental.

Janë zhvilluar shumë marrëdhënie të ndryshme për të vlerësuar koeficientët e difuzionit për spektroskopinë FTIR-ATR. Të gjitha ato përfshijnë metodologjinë bazë të zgjidhjes së një sërë kushtesh kufijsh për ekuacionin e difuzionit në mënyrë dhënien e një shprehjeje që përshkruan varësinë e përkohshme të profilit të përqendruar. Për rastin I, ose difuzionin Fickian, ky profil $C(z,t)$ zgjidhet duke supozuar se fluksi i masës është proporcional me gradientin e përqendrimit të penetruarit. Për një rast difuzioni II, siç shihet në një polimer qelqor, gradienti ndërmjet dy fazave është shumë i mprehtë dhe zakonisht përparon me shpejtësi konstante. Modeli që e përshkruan më së miri sistemin duhet të përdoret së bashku me shprehjet kuantitative të përshtatshme për spektroskopinë ATR. Aplikimi më i zakonshëm i kësaj teknike ka qenë studimi i sjelljes difuzive i specieve me peshë të ulët molekulare. Koeficientët e tyre të difuzionit janë vlerësuar duke analizuar spektrin e përthithjes të përfutur në bazë të një modeli të përshtatshëm.

Schottler dhe Furlan [40] fillimisht propozuan një mënyrë më pak të drejtpërdrejtë për të llogaritur koeficientin e difuzionit (D) të një alkooli n -decyl në polibutadientet e hidrogjenuara. Bymimet e masës së ploveleve u llogaritën duke përdorur koeficientët e difuzionit të parashikuar dhe një model Fickian. Intensitetet e përthithjes së alkoolit u mblodhën në mënyrë eksperimentale dhe kontributi i alkoolit u thjeshtua nga ai i fushës zbehëse. Korigjimi për efektin e fushës elektrike dha një intensitet që mund të krahasohet direkt me bymimin e masës së profilit. Një konstante e rregullueshme me kohën e përcaktuar si $(ds)^2/D$, ku ds është thellësia e kampionizimit, u përdor për të përfutur përshtatjen më të mirë të dy kurbave. Kjo analizë demonstroi efektin e përmbytjes

së degëve të polibutadienit në krisalinitetin e tij dhe në koeficientin e difuzionit për shkak të ndryshimeve të “përdredhave.”

Një studim i mëtejshëm [41] u krye për të provuar aplikueshmërinë e konceptit të “përdredhave” dhe për përdorimin e modelit dyfazor për të përshkruar kristalinitetin dhe efektet e tij në difuzion. Shmangiet e mëdha nga ky model u hulumtuan dhe iu atribuan ekzistencës së zonave pjesërisht të sistemuara që sillleshin në mënyrë të ndërmjetme të sjelljes së pastër kristalore dhe të pastër amorge. Edhe pse metodologjia e përdorur është teknikisht zë, ajo vuan nga të metat e të qënurit indirekte dhe e komplikuar për t’u përdorur.

Një mënyrë e thjeshtë për të vlerësuar difuzionin (D) e specieve me peshë të ulët molekulare në polimeret qelqore është zhvilluar nga Fieldson and Barbari [42]. Ujë i lëngët u lejua të difuzojë në poliakrilonitril (PAN) në temperaturë dhome në silikon IRE. Me rritjen e temperaturës së trajtimit sasia e ujit të sorbuar rritej dhe kjo shoqërohej me rritje të difuzionit. Kjo ndodhte si pasojë e pranisë së mbetjeve të tretësit DMF brenda PAN duke përforcuar më tej rëndësinë e përpunimit të polimerit. Modeli i derivuar në këtë studim përdorte një tretësirë njëpërmasore “film i hollë”, e cila konvergonte në një formë të thjeshtë matematikore. Përfshihej një analizë gabimi e detajuar për të treguar vlefshmërinë dhe riprodhueshmërinë e teknikës. Për më tej, dhe sugjerohej shpërbërja e spektrit të ujit në format e saj monomerike dhe të grupuara.

Përderisa poliimidet janë të mirë njohura për lehtësinë me të cilën lejojnë transportin e ujit, shumica e studimeve mbi këtë material kanë të bëjnë me ndikimin e strukturës së polimerit në transportin e ujit [43, 44]. Për shembull, ndryshimet në morfologji dhe në densitet të një poliamide gjysmëkristaline u paraqitën nëpërmjet mënyrave të trajtimit të cikleve të ndryshme termike. Koeficientët e difuzionit u gjetën se vareshin fort nga fortësia e zinxhirit, niveli i kristalinitetit dhe i densitetit të fazës amorge. Energjitë e aktivizimit të difuzionit nuk mund të lidheshin lehtësisht me ndonjë shkallë të fortësisë së zinxhirit ose orientimit, kombinim kompleks ky i dy parametrave. Spektri ATR in-situ gjithashtu kuantifikoi lidhjen e rritur hidrogjenore brenda sistemit. Ai gjithashtu tregoi një shpërndarje bimodale të zonave të ujit të molekulave të supozuara të vetme dhe të grupuara, duke provuar kështu se është një sondë shumë e ndjeshme ndaj çdo ndërveprimi brenda materialit.

FTIR-ATR është kthyer në një mjet të vlefshëm në fushën e mjekësisë për kuantifikimin e përthithjes së ilaceve dhe në sistemet e shpërndarjes së agjentëve terapeutikë. Farinas et al. [41] aplikuan një model të thjeshtë difuzioni ATR analog me përafrimin “kohë-gjatë” të përdorur në procedurat e bymimit të masës, për të studiuar difuzionin e uresë në ngjitësat prej silici të ndjeshëm ndaj trysnisë. Një teknikë bande proporcionale [26, 34, 45] me standard të brendshëm u përdor për kompensimin e ndryshimeve në kontaktim polimer/optik gjatë eksperimentit. Më tej u kryen matje të mëtejshme radioizotopike për difuzionin me ure të emërtuar ^{14}C , duke mundësuar krahasim të drejtpërdrejtë midis teknikës ATR dhe një metode të pavarur.

Një zonë e madhe me interes për modelet ATR me bazë difuzive është efekti i ujit në ngjitshmëri. Kjo për shkak të faktit që uji është faktori kryesor i korrozionit, ngrohjes dhe prishjes së sistemeve të lidhjeve të veshjeve organike. T. Nguyen et al. [46, 47, 48] kanë analizuar gjerësisht problemin e difuzionit të ujit në ndërfaqen e një polimeri duke përdorur sipërfaqen me energji të

lartë të një elementi IRE si nënshtresë.

ATR e kryer në kombinim me spektroskopinë IR duke përdorur transformim Fourier (FT-IR) u zhvilluan dhe u vlerësuan gjatë viteve të fundit, për analizën e shpejtë dhe kompetitive të materialeve polimerike.

Plastikat luajnë rol të rëndësishëm në jetën tonë si dhe ndikojnë në kursim të vazhdueshëm të energjisë dhe në një zhvillim të vazhdueshëm. Në këtë rend është kërkesë për prodhimin e një larmie produktesh me kosto të ulët dhe performancë të shkëlqyer. PP është kryer në polimerin më shumë të përdorur për shkak të çmimit të tij të ulët, vetive të shkëlqyera fiziko-kimike, e dobishme në proces dhe ka treguar përshtatshmëri dhe aplikime në tregjet e mëdha. Gjithsesi për shkak të energjisë së ulët sipërfaqësore dhe kristalinitetit relativisht të lartë, derivatet e PP janë të vështira për t'u përdorur në shumë aplikime ku kërkohen veti të biopërshtatshmërisë.

Në përgjithësi, materialet polimerike vuajnë nga reaksione të ndryshme kimike degraduese në çdo hap të jetës së tyre, çfarë krijon alternime në zinxhirët polimerikë nëpërmjet këputjes, lidhjes tërthore si dhe krijimin e grupeve të reja funksionale. Gjithashtu këto procese degraduese janë përgjegjëse për reduktimin e stabilitetit afatgjatë të PP si dhe humbje të vetive mekanike. Për më tepër, plastikat mund të bien në kontakt me shumë papastërti nga mjedisi rrethues dhe performancat e tyre reduktohen në mënyrë të konsiderueshme [50, 51]. Karakterizimi kuantitativ i eficiencës së shtesave si dhe vlerësimi i antioksiduesve në qëndrueshmërinë e PP nëpërmjet përdorimit të spektroskopisë ATR-FTIR do të kthehet në analizë rutinë [52, 53]. Shumica e studimeve janë fokusuar në vetitë reologjike dhe mekanike të materialeve polimerike primare dhe të ricikluara, kështu që është i nevojshëm hulumtimi i mëtejshëm rreth efekteve degraduese në shkallë molekulare [54]. Teknika të shumta analitike janë përmirësuar për të vlerësuar efektshmërinë e stabilizimit të shtesave. Strategji të ndryshme për të përcaktuar efektet e degradimit duke përfshirë analizën e ndryshimeve në grupet kimike funksionale (duke përdorur spektroskopinë vibruese ose rezonancën magnetike bërthamore), kristalinitetin dhe vetitë termike (duke përdorur analizën termike), morfologjinë (duke përdorur mikroskopinë elektronike), vetitë mekanike (provat mekanike), përbërjen dhe shpërndarjen e peshës molekulare (duke përdorur kromatografinë e përjashtimit të madhësisë dhe teknikat e spektroskopisë së masës) mund të konsiderohen për të hulumtuar shkallën e degradimit të polimerit në varësi të ndryshimeve në shkallë mikro ose makroskopike. Përzgjedhja e metodës së përshtatshme të kampinimit dhe përgatitja e kampionit është shumë e rëndësishme për të arritur rezultate të mira. Kampionet polimerike mund të marrin shumë forma, si tregohet në tabelën 2.2 [55].

Për momentin, ATR është mjeti kampionizues më shumë i përdorur i FTIR, është shumë i shpejtë dhe jep gjithë informacionet e nevojshme mbi transformimin e grupeve funksionale në strukturën polimerike. Në teknikën ATR, kampioni ngjeshet ndaj një diamanti ose kristali germaniumi dhe matet përthithja e valës zbehëse.

Tabela 4.3: Teknikat e kampionizimit për spektroskopinë FT-IR e materialeve polimerike

Forma e kampionit	Teknika e përshtatshme
Pluhura të imtë (< 2 μm)	ATR; DRIFT; transmetim (KBr)
Forma të crregullta, peleta	ATR, DRIFT (kampionizim abraziv)
Sipërfaqe të sheshta reflektive	ATR, DRIFT (kampionizim abraziv); Reflektim pasqyrë
Fibra të vetme	ATR (diamand); mikroskop FT-IR
Polimere të tretshme në tretës volatilë	Transmetim
Filma të holla (< 25 μm)	Transmetim
Artikuj të mëdhenj	DRIFT (kampionizim abraziv)

Detektimi dhe kuantifikimi i grupeve të caktuara funksionale nëpërmjet ATR-FTIR mund të përdoret si parametër i vlefshëm për të vlerësuar shkallën e degradimit të të gjitha plastikave që përdoren zakonisht në kontrollin e cilësisë së prodhimit të polimereve. Ato janë teknika potenciale për analizën cilësore në rrjet në fabrikat e riciklimit [56, 57].

Teknika ATR lejon analizën e kampionëve të paktë dhe pa përgatitje të tyre, çfarë shpejton shumë analizën e kampionëve. Benefiti kryesor i kampionizimit ATR vjen si pasojë e kampionizimit me gjatësi shtegu dhe thellësi penetrimi shumë të hollë të rrezes IR në kampion. Gjithsesi, thjesht vendosja e kampionit të trashë në kristalin ATR dhe aplikimi i presionit gjenerojnë rezultat thuajse perfekt.

Koha e plotë e analizës për polimerin e trashë me teknikën ATR është më pak se 1 minutë. Me kampionizimin ATR e drejtojmë rrezën IR në një kristal me indeks relativisht më të lartë. Rrezja IR reflektohet nga sipërfaqja e brendshme e kristalit dhe krijon valë zbehëse, e cila projektohet në mënyrë ortogonale në kampion në kontakt të plotë me kristalin ATR. Një pjesë e energjisë së valës zbehëse përthithet nga kampioni dhe rrezatimi i reflektuar kthehet në detektor. Në figurën 2.5 janë paraqitur sistemi me një dhe me shumë reflektime.

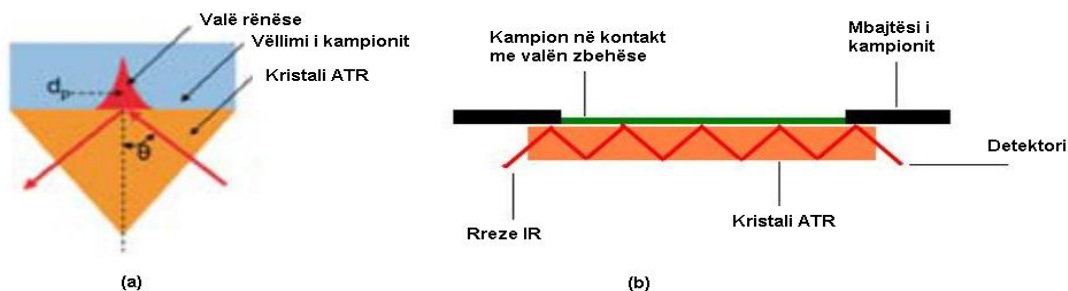


Figura 4.9: Paraqitje grafike e: a) sistem ATR me një reflektim; b) sistem ATR me shumë reflektues

Nëse analiza e kampionëve nëpërmjet ATR është e thjeshtë, interesante dhe e dobishme, duhet të kemi kujdes për secilin faktor eksperimental dhe mënyrën sesi ato ndikojnë spektrin përfundimtar. Faktorët më të rëndësishëm janë:

Indekset reflektuese të kristalit ATR dhe të kampionit, që mund të llogariten nga ekuacioni (4.10):

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (4.10)$$

ku:

θ_c – është këndi kritik;

n_2 – është indeksi i reflektueshmërisë së kampionit;

n_1 – është indeksi i reflektueshmërisë së kristalit;

Thellësia e penetrimit (d_p përcaktohet si distanca e kërkuar për rënien e amplitudës së fushës elektrike me e-1 të vlerës së saj në sipërfaqe, nga 0.5 - 5 mikronë dhe përcaktohet nga ekuacioni 4.10:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}} \quad (4.11)$$

ku:

λ është gjatësia valore e dritës;

θ është këndi i rënies së rrezes IR kundrejt një pingule nga sipërfaqja e kristalit;

Cilësia e kontaktit të kristalit të ATR zakonisht nuk është disavantazh në kampionët polimerikë. Për kampionë të ngurtë, me formë të çrregullt ose porozë, trysnia e lartë e mjaftueshme për të deformuar kampionin do të rrisë zgjatimin e kontaktit të kampionit duke rritur kështu përthithjen e kampionit [58, 59].

Në vijim do të paraqesim rëndësinë e teknikës ATR në kombinim me spektroskopinë FTIR për studimin e performancës së kampionëve prej polipropileni me shtesa stearit kalciumi dhe Irganox 1010. Studimi fokusohet në monitorimin e kampionëve prej PP me shtesa dhe atyre pa shtesa pasi i ekspozojmë në kushtet mjedisore (në dhe, ujë deti dhe rreze dielli). Gjithashtu u realizua dhe vlerësimi i indeksit të karbonilit (CI) të kampionëve polimerike me shtesa.

4.7. Karakterizimi i materialeve polimerike dhe gomave nëpërmjet metodës FTIR-ATR

4.7.1. Polietileni (PE)

Mënyrat kryesore të përkuljes së grupeve CH₂ janë të vendosura në spektrin IR në 1475 dhe 1463 cm⁻¹ (vibrimi me gërrshërë CH₂, duke shfaqur një ndarje 12 cm² për shkak të natyrës kristalore të këtij kampioni polimeri specifik) dhe në 730 dhe 720 cm⁻¹ (CH₂ tingëllon, përsëri me ndarje lidhur me kristalitetin e kampionit). Një brez i dobët në 1169 cm⁻¹ është një dridhje kurrizore e caktuar për lëkundjen e CH₂. Brezat absorbues të regjimit të dobët IR shfaqen në 1370 cm⁻¹, 1353 cm⁻¹ dhe 1303 cm⁻¹.

Shfaqja e “papastërtive” dhe devijimeve strukturore, të tilla si bronkialimi dhe formimi lidhjeve të dyfishta, varet nga metoda e polimerizimit. Shkalla e degëzimit është e lidhur me kristalitetin dhe rrjedhimisht ndikon densitetin e polietilenit. Sa më shumë degëzon PE, aq më amorf (dmth. Sa më i ulët është densiteti) dhe aq më transparent bëhet PE. Tre lloje të polietilenit

janë të diferencuara: polietileni me densitet të lartë (LDPE), polietileni linear me densitet të ulët (LLDPE) dhe polietileni me densitet të lartë (HDPE). Të tre këto lloje PE prodhohen industrialisht [30]

4.7.2 Polibutadieni dhe poliizopreni

Polimerizimi i monomerit butadiene vazhdon me përhapjen e zinxhirit nëpërmjet 1,2-, 1,4-trans- ose 1,4-cis-shtesave. Nëse polimerizimi kontrollohet për të formuar kryesisht produktin e 1,2-shtesës, polimeri ka zinxhir -CH₂- me terminal vinili, zëvendësues -CH=CH₂ në atomet e alternuara të karbonit. Megjithatë, nëse shtimi 1,4- dominon polimerizimi vazhdon formimin e një zinxhiri polimer me strukturë molekulare -(CH₂-CH=CH-CH₂)_n-, Normalisht me një konfiguracion trans në lidhjen e dyfishtë. 2-Kloro-1,3-butadien (CH₂=CCl₂-CH=CH₂) dhe 2-metil-1,3-butadien (izoprene) janë polimerizuar në mënyrë të ngjashme. Me këto përbërje, asimetria e atomeve të karbonit në pozicionet 1 dhe 4 prodhon një sërë produktesh shtesë me 1,2, 1,4-cis, 1,4-trans dhe 3,4-konfigurime. Në rastin e poliizoprenit, i cili në natyrë ndodh si gomë natyrale, konfigurimi i 1,4-cis është struktura dominuese. Një përmbledhje e produkteve të polimerizimit të butadienës, izoprenës dhe kloroprenës jepet në Fig. 4.10.

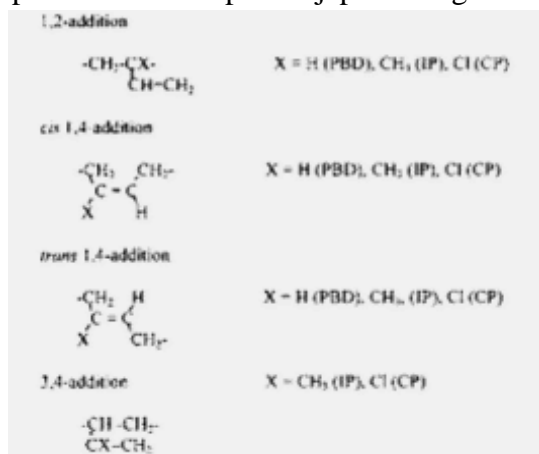


Figura 4.10: Sekuenca të ndryshme të lidhjes së dyfishtë të polibutadienit të zëvendësuar.

$$C = (1.7455A_{741} - 0.0151A_{910})$$

$$T = (0.4292A_{967} - 0.0129A_{910} - 0.0454A_{741})$$

$$V = (0.3746A_{910} - 0.0070A_{741})$$

$$\text{cis-1,4-addition component} \quad (\%) = 100 \cdot C / (C + T + V)$$

$$\text{trans-1,4-addition component} \quad (\%) = 100 \cdot T / (C + T + V)$$

$$\text{1,2-addition component} \quad (\%) = 100 \cdot V / (C + T + V)$$

Është e qartë se shtimi 1,2-i butadienit, izoprenit dhe kloroprenit prodhon të gjithë zëvendësuesin e grupit vinil në zinxhirin e polimerit, i cili u caktohet grupeve 910 dhe 990 cm⁻¹. Një zëvendësues viniliden rezulton nga shtimi 3,4 në rastin e izoprenit dhe kloroprenit, dhe është caktuar në brez në 890 cm⁻¹ (kjo formë e metilenit ishte parë më përpara në seksionin që ka të bëjë me polietilenin). Kopolimere të rëndësishme të butadienit përfshijnë kopolimeret stirenit-butadiene (SBR), kopolimeret akrilonitril-butadiene-stirenit (ABS) dhe kopolimeret metil

metakrilate-butadien-stirene.

4.7.3 Rrëshira e butadienit

Rrëshira e butadienit prodhohet me anë të një polimerizimi me shtesë 1,2- të butadienit, duke u shpërndarë nga prodhimi i njohur 1,4-shtues i butadienit që përdoret për të bërë gome butadiene. Materiali ekziston si një polimer sindiotaktik dhe është pjesërisht kristalor. Ajo përmban polimere cis dhe trans 1,4- si komponente të vogla.

4.7.4 Kopolimere stireni-butadien (SBR)

Ekzistojnë dy lloje kopolimer stiren-butadiene: një kopolimer i rastësishëm dhe një kopolimer bllok. Për një karakterizim të plotë të SBR është e nevojshme të përcaktohet përbërja në raportin e monomerit, duke përfshirë tri konfigurimet e komponentëve të reagimit shtesë të butadienit dhe të jenë në gjendje të diferencojë kopolimerizimin e rastësishëm dhe të bllokut.

Një metodë me spektrin infrared të përdorur për përcaktimin e njësive të monomerit të SBR njihet si metoda Hampton.

Kjo metodë përdor intensitetin karakteristik të brezit aromatik në 699 cm^{-1} për përcaktimin e përbërjes së njësisë stirenit dhe skema e definuar si metodë Morero përdoret për të përcaktuar bllokun butadien. Siç është vërejtur në seksionin për polibutadienin, komponentët 1,4-cis, 1,4-trans dhe 1,2-shtesë paraqiten në spektrin IR në 724 , 965 dhe 910 cm^{-1} . Metoda e Hampton është e përcaktuar nga grupi i mëposhtëm i ekuacioneve:

$$S = 0.374A_{699} - 0.260A_{724} - 0.014A_{910}$$

$$C = -0.025A_{699} + 1.834A_{724} - 0.027A_{910} - 0.004A_{967}$$

$$V = -0.007A_{699} - 0.015A_{724} + 0.314A_{910} - 0.007A_{967}$$

$$T = -0.007A_{699} - 0.036A_{724} - 0.011A_{910} + 0.394A_{967}$$

$$P = S + C + V + T \quad (\text{where } S = \text{styrene, } C = \text{cis-1,4, } V = \text{vinyl, } \\ \text{1,2 and } T = \text{trans-1,4})$$

$$\text{Percent styrene} = 100S/P, \text{ cis-1,4(\%)} = 100C/P, \\ \text{trans-1,4 (\%)} = 100T/P, \text{ and 1,2(\%)} = 100V/P$$

Siç është e qartë nga spektri IR i SBR, komponenti 1,4-cis në 740 cm^{-1} përputhet me brezat stirenit në 757 dhe 699 cm^{-1} . Për të shmangur një gabim nga ndërhyrja e stirenit, Binder përdorte brezin në 680 cm^{-1} për përcaktimin e komponentit 1,4-cis në vend të brezit 740 cm^{-1} .

Nëse SBR është një kopolimer i rastësishëm ose një kopolimer bllok, vlerësohet duke përdorur grupin polistiren IR në rreth 540 cm^{-1} . Siç tregohet më sipër, polistireni ataktik tregon këtë brez në 541 cm^{-1} . Edhe pse kopolimeret bllok SBR mbajnë frekuencën e pikut në 541 cm^{-1} , ky brez ndryshon në 558 cm^{-1} për kopolimerët SBR të rastit, siç vërehet në Fig. 4.11.

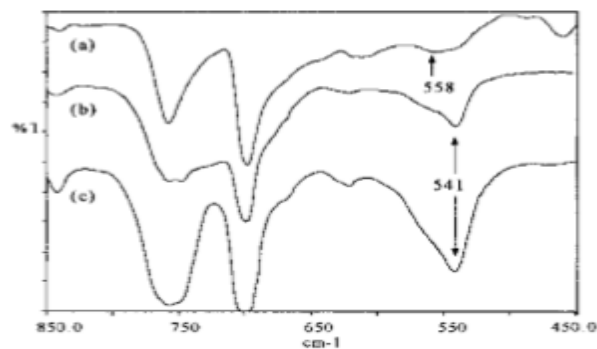


Figura 4.11: Spektrat IR të (a) copolymerit të rastësishëm stiren-butadiene, (b) kopolimer bllok stiren-butadien, dhe (c) polistiren (shkalla e ordinitit të vendosur).

4.7.5 Kopolimeret akrilonitril-butadiene-stirenit (ABS)

Spektri IR tregon kreshtat karakteristike për tre komponentët: grupi nitrilik i përbërësit të akrilonitrilit në 2237 cm^{-1} (IR), unaza aromatike e komponentit të stirenit në 1602 , 1494 , 761 dhe 699 cm^{-1} (IR), dhe lidhja e dyfishtë e komponentit butadien 967 cm^{-1} trans dhe 911 cm^{-1} vinil (IR).

Këtu përshkruhet metoda e Iwamotos për përcaktimin e përbërësve të monomerit. Janë ndërtuar tre binarët A, B ose B0 dhe S për secilin nga komponentët, siç tregohet në Fig. 2.13. Është e nevojshme të vendoset një raport linear për raportin e përbërjes / absorbimit nga spektri IR i standardeve ABS të përbërjes së njohur.

Kjo është e nevojshme për shkak se mostra që do të analizohet mund të ketë një shpërndarje të ndryshme të raporteve cis-1,4-, trans-1,4- dhe 1,2-shtesë sesa ajo e materialeve standarde. Brezi aromatic në 1603 cm^{-1} është e lirë nga ndërhyrja, dhe përdoret si një standard i brendshëm. Raportet e pikut janë vlerësuar për tre komponentë, ku grupi në 2237 cm^{-1} u mor për akrilonitrile (a) dhe brezat në 967 dhe 911 cm^{-1} u morën për komponimet trans-1,4 dhe 1,2 shtesë butadien (b).

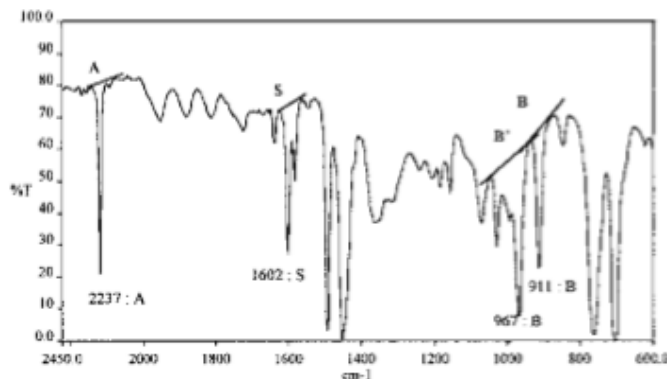


Figura 4.12: Përzgjedhja e brezave për përcaktimin e përbërjes ABS. A, akrilonitrile; butadiene, stirenit

4.8. Metoda e Analizës Termike (DSC)

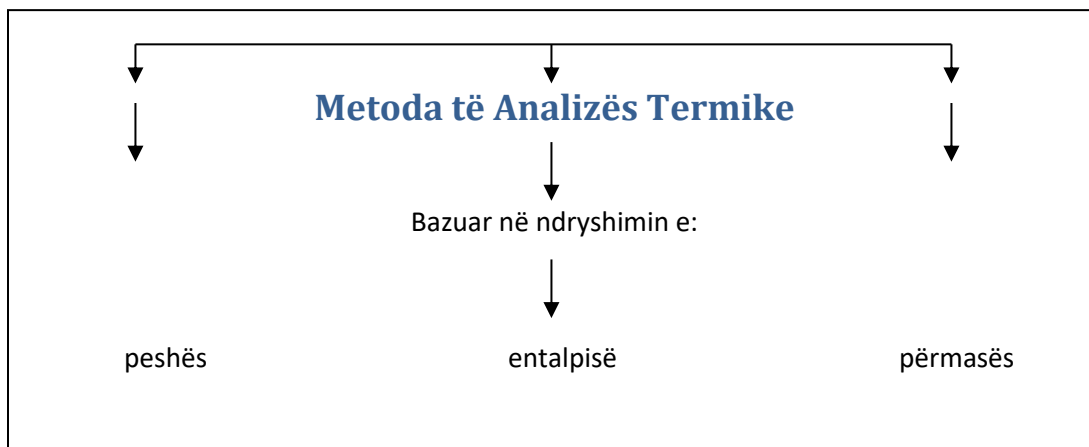
Kalorimetria Diferencuar Skanuese (DSC) është teknika (metoda), që bëjnë të mundur të matet një madhësi fizike e një lëndë (materiali) në funksion të temperaturës kur një kampion i lëndës i nënshtrohet një cikli termik të kontrolluar. Kjo metodë termoanalitike bazohen në përcaktimin e tranzicionet endotermike dhe ekzotermike si përcaktimi i temperaturave trazitore të qelqizimit, temperaturën e shkrirjes, nxehtësinë e përzjerjes, dhe nxehtësin specifike. Me anë të kësaj metode sigurojmë të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike apo edhe kimike të cilat varen nga proceset termik [68,98]. Në vijim do të ilustrojmë metodat e skematizuara në Fig. 4.13, informacionet që ato mund të na ofrojnë dhe aplikimet e tyre.

Analiza Termike Diferenciale, konsiston në regjistrimin, në funksion të kohës t ose të temperaturës T, të diferencës së temperaturës ΔT midis lëndës në shqyrtim dhe një kampioni referimi, kur të dy kampionët i nënshtrohen një regjimi identik të temperaturës në një mjedis që ngrohet ose ftohet me shpejtësi të kontrolluar .

Skematizimi i DSC mundë të përdoret për të përcaktuar kapacitetin e nxehtësisë. Kur ngrohet një polimerë. Kur ne fillojmë të ngrohim dy mbajtëse, kompjuteri do të skematizojë diferencën nën nxehtësinë dalëse të dy ngrohësave kundrejt temperaturës e cila është skematizim i nxehtësisë së thithur nga polimeri kundër temperaturës.

Me anë të analizës termike diferenciale sigurojmë të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike apo edhe kimike të cilat varen nga proceset endo ose ekzotermike si dhe ndryshimin e kapacitetit termik. Në këtë metodë mund të studiohen të gjitha shndërrimet fizike ose kimike të një lëndë që shoqërohen me një ndryshim të entalpisë, e cila është e krahasueshme me ndjeshmërinë maksimale të pajisjes. Në DSC me fluks nxehtësie diferenca në rrjedhjen e nxehtësisë në kampion dhe në referencë matet kur temperature e kampionit ndryshon në shkallë konstante. Bashkimi kryesor i qelizës DSC është vendosur brënda një cilindri, prej argjendi i cili shpërndan nxehtësinë në kampion nëpërmjet një disku i cili është bashkëngjitur bllokut

Figura 4.13: Metodat e zakonshme të analizave termike



prej argjendi. Disku ka dy platforma të ngritura mbi të cilën vendosen kampioni dhe referenca. Një disk kromi dhe një telë bashkues i bashkëngjitet pjesës së jashtme të secilës nga

platforma dhe termociftet e krijuara prej kromi janë përdorur për të përcaktuar temperaturat e ndryshme që na interesojnë. Telat prej alumini të bashkangjitur me disqet e kromit mundësojnë bashkimet krom alumini për matjen e pavarur të temperaturës së kampionit dhe referencës.

Një termocift i ndarë i bashkuar me bllokun prej argjendi shërben si kontrollues temperature për ciklin e nxehtësë së programuar. Një gaz inert kalon përmes qelizës me shkallë rrjedheje kostante 40 ml/min [69].

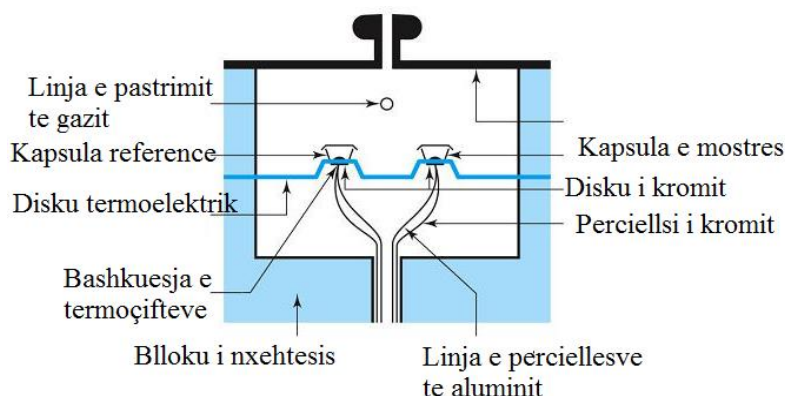


Figura.4.14: Skematizimi i funksionimit të aparaturës DSC [71]

Pozicioni, forma dhe numri i kreshtave mbi një kurbë DTA mund të përdoren për identifikimin e lëndës, ndërsa sipërfaqja e piqueve, duke qenë proporcionale me ndryshimin e entalpije që i kanë gjeneruar, mund të përdoret për analiza sasiore ose për përcaktimin e madhësi termokimike[71].

Në të gjithë rastet është e nevojshme të bëhet tarimi i kujdesshëm i pajisjes në fushën e kërkuar të temperaturave, duke përdorur, si standard, lëndë shumë të pastra për të cilat janë të njohura temperaturat e shndërrimeve dhe ndryshimet e entalpije që lidhen me to.

➤ **Kalibrimi i entalpije**

Kalibrimi i energjisë kryhet duke matur ndryshimet e nxehtësisë specifike ose të entalpije të kampionit standard për të cilët njihen këto sasi. Ekuacioni i balancës së nxehtësisë për sistemin DSC me fluks nxehtësie mund të tregohet si vijon:

$$\frac{dH'}{dt} = \frac{T_{SP} - T_{RP}}{R_D} + (C_S - C_R) \cdot H + C_S \cdot \frac{R_D + R_S}{R_D} \cdot \frac{d(T_{SP} - T_{RP})}{dt}$$

dH'/dt i referohet zhvillimit të nxehtësisë së një kalimi ekzotermik; termi i parë në të majtë është zona nën kreshtën e DSC pas korektimit të vijës bazë. Termi i dytë i referohet vijës bazë aktuale (kjo përdoret në përcaktimin e nxehtësisë specifike). Termi i fundit mer parasysh faktin se nxehtësia e zhvilluar pjesërisht do të konsumohet nga vetë kampioni. Ai nuk ndikon zonën e kreshtës DSC por mund të shmanjë formën e kreshtës.

Kur $dH'/dt = 0$, termi i dytë mund të përdoret për të përcaktuar nxehtësinë specifike. Kjo metodë përfshin krahasimin e kërcimit termik midis kampionit dhe referencës. Fillimisht sistemi kalibrohet me kampion zafiri kështu që:

$$\text{Zafiri} = \frac{E \cdot q \cdot Y}{H \cdot m} \quad (4.13)$$

Ku: m = masa e kampionit

E = konstante kalibrimi

C_{zafirit} = kapaciteti i nxehtësisë specifike të zafirit

H = shkalla e nxehtësisë

Y = diferenca e aksin Y midis kampionit (ose zafirit) dhe provave boshe (kurbave të bardha) në temperaturat e interesit.

Ndryshimet e entalpisë mund të përcaktohen duke matur zonat nën kreshta në kurbën DSC DT kundrejt kohës. Një marrëdhënie është dhënë në ekuacionin (1) dhe aplikohet kur instrumenti është në mënyrën e kalibruar [70].

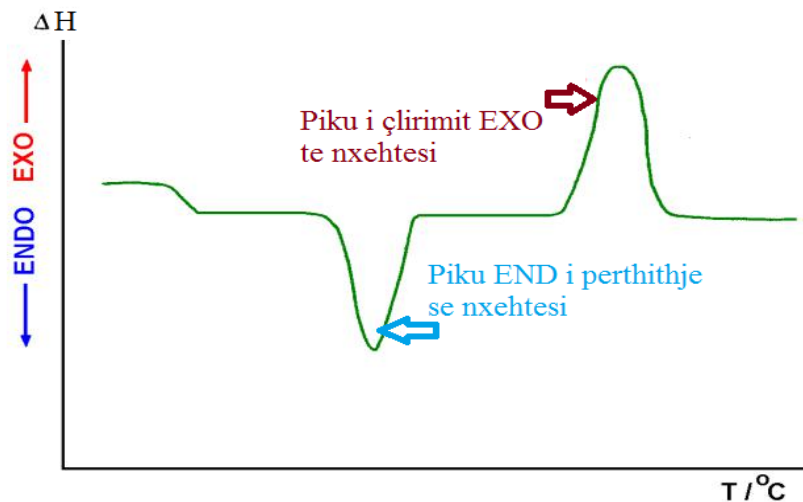


Figura.4.15: Skema e aparaturës DSC

Ndikimi sasior i këtyre dy parametrave varen nga shndërrimi që pëson lënda. Shndërrimet që varen nga ritmi i nxehtësisë tentojnë të jenë më të larta kur maten me ritme të shpejta nxehtësie dhe janë të rikthyeshme. Kjo nënkupton që këto shndërrime përsëriten me përsëritjen e ciklit ngrohje-ftohje. Ndërsa shndërrimet që varen nga vlera e temperaturës nuk përsëriten me përsëritjen e ciklit ngrohje-ftohje dhe janë të parikthyeshme [70,98].

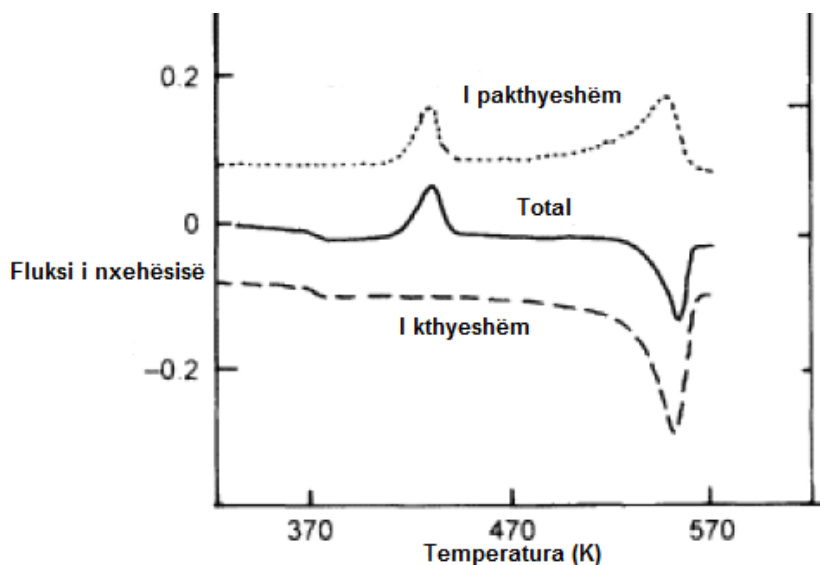


Figura.4.16: Termograma e DSC me të gjithë sinjalet: të rikthyeshem, të parikthyeshem dhe total [70].

Me këtë teknikë matim një numër të rëndësishëm ndryshimesh fizike dhe kimike që mund të pësojë një lëndë polimerike. Këtu përfshihen temperatura e ndryshimit të gjendjes së qelqtë (T_g), temperatura e kristalizimit (T_c), temperatura e shkrirjes (T_m), entalpia e shkrirjes (ΔH_m), entalpia e kristalizimit për polimerët që paraqesin kristale (ΔH_c) si dhe temperaturën e shpërbërjes (TD). Mund të studiohen gjithashtu dhe ndryshimet termike që lidhen me reaksione polimerizimi apo formim kryqëzimesh. Temperatura e shkrirjes dhe T_g janë në varësi të llojit, të gradës të polimereve, të kristalinitetit, të kushteve të përpunimit dhe historikut termik të materialit[70].

4.9. Metoda e Mikroskopisë me Skanim Elektronik (SEM)

Sot, mikroskopia me skanim elektronik (SEM) është një teknikë e gjithanshme e përdorur në shumë laboratorë industriale, si dhe për kërkime dhe zhvillime e reja. Për shkak të rezolucionit të lartë anësor të tij, thellësisë së madhe të fokusit dhe lehtësisë së tij për mikroanalizën me rreze X, SEM përdoret shpesh në shkencën e materialeve

- duke përfshirë shkencën e materialeve polimerike
- duke hedhur dritë mbi strukturën mikroskopike ose të dallojë disa faza nga njëra-tjetra.

Në mikroskopët elektronik me skanim (SEM) dhe sekondare kapen dhe përdoren për të ndërtuar imazhin SEM. Për analizë kimike shumë instrumente modernë SEM kanë edhe detektorë të rrezeve X, me anë të të cilave mundësohet përcaktimi cilësor dhe sasior nga fluoreshenca e rrezeve X.

SEM është përdorur për të shpjeguar strukturën mikroskopike të gomave të grimciara ose për të ndarë fazat e ndryshme nga njëra-tjetra. Në investigimin e gomave të grimcuara do të shpjegohet bashkërendimi dhe mënyra e veprimit të SEM duke marrë në konsideratë mikroskopët standarde.

Në të cilën përfshihet përshkrimi i koncepteve të optikës elektronike, të kollonës optike elektronike dhe bazat fizike të ndërveprimit të elektroneve dhe mostrës e cila ndihmon në kuptimin e formimit të kontrasteve dhe efekteve të ngarkesave. Për këtë arsye është e rëndësishme të njihen faktorët që ndikojnë në mikroanalizat e rrezeve X.

4.9.1. Mikroanaliza me rreze X

Paraqitja e strukturave sipërfaqësore (topografia) ose ndryshime të përbërjes së sipërfaqes, ndonjëherë është e pamjaftueshme për të karakterizuar plotësisht kampionin. Rrezet X janë valë elektromagnetike me gjatësi vale shumë të shkurtër; Rrezet X që përdoren në studimet polimerike kanë gjatësi vale rreth 0,1-0,2 nm. Dy metoda të ndryshme eksperimentale për mikroanalizën me rreze X janë zhvilluar për studimin e polimereve:

- Mikroanaliza e rrezeve X me energji shpërndarëse (EDX)
- Mikroanaliza e rrezeve X me gjatësi vale shpërndarëse (WDX)

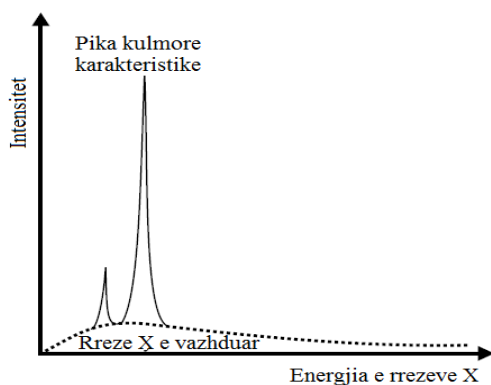


Figura 4.17: Skematizim i një spektri të zakonshëm rrezeje X. Vija me pika: rreze X e vazhduar, vija e pandërprerë: pika kulminante karakteristike

Si sugjeron dhe emri, në secilin rast rrezja X e lëshuar do të analizohet ose si funksion i energjisë së rrezatimit të lëshuar (EDX) ose të gjatësisë valore të saj (WDX). Të dy këto teknika do të diskutohen shkurtimisht në paragrafët në vijim.

4.9.2. Analiza sasiore EDX

Analiza sasiore EDX [18-23] luan vetëm rol dytësor në kërkimet mbi polimeret. Kjo ndodh sepse polimeret përgjithësisht përbëhen nga elemente të lehtë karbon dhe hidrogjen, me praninë e elementeve me numër të lartë atomik, të pranishëm në sasi shumë të vogla. Gjithashtu, për sa i përket polimereve që përmbajnë elemente të shtuar, vëllimi i vërtetë i ngacmimit i elementeve të shtuar është zakonisht shumë i vogël. Materiali brenda dhe jashtë vëllimit ngacmues duhet të jetë homogjen. Kjo kërkesë zakonisht nuk plotësohet nga polimeret heterogjene që përmbajnë pjesëza relativisht të vogla. Gjithashtu, një sipërfaqe tepër e sheshtë është thelbësore për analizën sasiore. Prandaj këtu do të paraqitet vetëm një përshkrim i shkurtër i një mikroanalize sasiore. Duhet të merren parasysh vetitë specifike të detektorit ashtu si edhe lëshimet e rrezeve X në vëllimin e ngacmuar dhe shtegu i fotoneve në material.

Fillimisht duhet të kryhet një analizë cilësore. Ndërsa thithja dhe fluoreshenca ndodhin në detektor, pika kulminante e largimit të silikonit duhet të zbritet nga spektri. Spektri i përfutur pas këtij hapi i nënshtrohet ndarjes së pikës kulminante dhe përsjitet me funksionet e Gauss. Pastaj vazhdueshmëria e rrezeve X për të gjithë elementet e pranishëm, llogaritet dhe do të zbritet. Përfundimisht, intensiteti nën secilën pikë kulminante të Gauss integrohet. Ky çon në intensifikimin e vlerave për secilën pikë kulminante. Kështu që mund të përdoren dy metoda korigjuese; e raporteve K ose e ZAF.

➤ **Raportet K**

Nëse janë të njohura vlerat e intensitetit të pikave kulmore të elementeve standarde të regjistruara nën kushte të njëjta, atëherë analiza sasiore mund të kryhet relativisht lehtë. Për ta bërë këtë, ndërtojmë të ashtuquajturin raportin K, i cili është raporti i intensitetit të matur të pikës kulmore ndaj intensitetit të pikës standarde të kampionit. Rezultati është, megjithatë, vetëm një përafrim i parë, për shkak se raporti i vërtetë që i korrespondon thithjes dhe fluoreshencës nuk është marrë parasysh në këtë procedurë.

➤ **Korigjimi ZAF**

Faktorët korigjues që i korrespondojnë numrit atomik (Z), thithjes (A) dhe fluoreshencës (F) janë përdorur në mënyrë që të arrihet një analizë e përmirësuar sasiore. Termi Z përmban edhe koeficientët BACKSCATTERED ashtu dhe energjinë ndaluese të nevojshme për gjenerimin e rrezes X të vazhduar.

Fotonet e rrezeve X të lëshuar në vëllimin ndërveprues mund të thithet (termi A) përgjatë shtigjeve të tyre përmes kampionit. Në anën tjetër, rrezatimi i thithur mund të iniciojë lëshimin e rrezatimit fluoreshent me energji të ulët (termi F).

Vlerat e intensitetit të marra dhe të përpunuara sipas kësaj mënyre mund të përdoren për të kryer një analizë sasiore që merr parasysh të gjitha parametrat. Janë bërë krahasimet me kampionët standardë realë (analiza e standardeve) ose me standardet virtuale (analiza pastandarde), ndërsa sasitë e elementeve të njohura që nuk janë të matshme mund të llogariten me metodë zbritëse.

Nëse trashësia e kampionit është më e vogël se vëllimi i ngacmimit për rrezatimin me rreze X (ashtu si në rastin e seksioneve ultra të holla), ky fakt duhet të merret gjithashtu në konsideratë.

Prodhuesit zhvillojnë sisteme mikroanalizash me software koresponduese të cilat marrin parasysh parametrat instrumentalë për vlerësimin sasior. Gjatë hapave individuale të korigjimit dhe hapave të llogaritjeve, është e mundur të kryhen manipulime në mënyrë interaktive për të minimizuar gabimet. Në vecanti, kur kampioni nuk është përgatitur sipas kërkesave të studimeve sistematike (p.sh sipërfaqe e sheshtë, material homogje etj) duhet të kontrollojmë rezultatet për besueshmërinë.

SEM ofron, përveç, analizës integrale të diskutuara më lart edhe aftësinë për të përcaktuar shpërndarjen thelbësore mbi sipërfaqen e mostrës. Për ta bërë këtë, në një sistem EDX me një apo më shumë pika kulmore nga një element interesant, zgjidhen nga spektri, nga të ashtuquajturat zona me interes (ROI). Ndërsa skanohet me rreze elektronike, është e mundur të regjistrohet vlera e rrezeve X e ROI që lidhen me pikat e sipërfaqes së kampionit

4.9.3 Mikroanaliza me rreze X me Shpërhapja në kënd të gjerë (WDX)

Mikroanaliza WDX [16, 22] ishte metoda origjinale e përdorur për analizë thelbësore nga lëshimi i rrezeve X me elektrone të induktuara. Gjithsesi, për shkak të natyrës kohë harxhuese, kjo teknikë përdoret vetëm kur kërkohet rezolucion i madh spektral (5 – 20 eV) ose kur duhet të maten përqendrime elementesh prej më pak se 0.1 ët%.

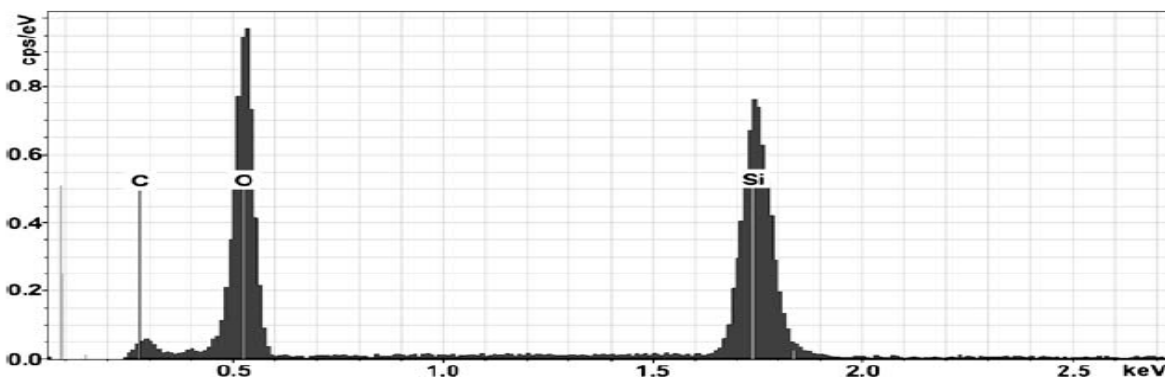


Figura 4.18: Analiza EDX sasiore nëpërmjet korigjimit ZAF

Elementi	seritë	[peshë %]	[peshë norm. %]	[atmos. norm %]	Gabimi në %
Silikon	Seritë K	37.390073	36.06903212	24.32263978	1.586829093
Oksigjen	Seritë K	66.27246187	63.93096788	75.67736022	8.579591982
	Shuma:	103.6625349	100	100	

Marrëdhënia mes energjisë E dhe gjatësisë së valës λ të një fotoni me rreze X të dhënë jepet nga formula e Planck:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (4.14)$$

ku ν tregon frekuencën e rrezatimit, $h = 6.6260755 \times 10^{-34}$ Js është konstantja e Plankut dhe c është shpejtësia e dritës në vakum.

Për analizën WDX, shpërbërja e rrezeve X nga një rrjetë kristallore përdoret për të dalluar rrezet X në përputhje me gjatësinë e valës së fotonit. Shpërbërja është një fenomen interference, ku intensiteti maksimal ndodh vetëm kur ndryshimet e shtegut mes valëve shpërbëhen në të njëjtin drejtim që i korrespondon vlerave të integruara n të gjatësive valore λ . Si pasojë, shpërbërja merr formën e një pasqyrimi të rrezes rënëse në planin e rrjetës, si është ilustruar në Fig. 4.22. Marrëdhënia midis këndit rënës θ , distancës ndër planare d nga planet e rrjetës dhe gjatësisë së valës λ jepet nga ligji i Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.15)$$

Kështu, rrezja rënëse e rrezes X mund të monokromatizohet duke përdorur një distancë d të përshtatshme ndër planare dhe gjatësia e rrezes monokromatike mund të ndryshohet duke ndryshuar këndin e rënies.

Sistemi monokromator WDX përfshin një kristal me vlerë të përshtatshme të d , një detektor rreze X dhe një hapësirë të vogël para tij. Pozicionet kampionit, kristalit dhe të detektorit janë rregulluar në mënyrë të tillë që këndi i rënies së rrezatimit mbi kristal dhe ai i rrezatimit të shpërbërë drejt hapësirës së detektorit janë identike (shih Fig. 4.20). Ky kusht plotësohet vetëm kur kampioni, kristali dhe detektori janë pozicionuar në një rreth të quajtur rrethi Roëland. Kur përdoret sistemi i treguar në Fig. 4.20, detektori mat intensitetin e rrezeve X të gjatësisë së valës λ të filtruar sipas formulës 4.10 (zakonisht për $n = 1$) nga rrezja goditëse mbi kristalin monokromator, ndërsa gjatësia e valës së zgjedhur përcaktohet nga këndi rënës i përdorur. Kështuqë, për të regjistruar spektër me gjatësi vale të shpërndarë, pozicioni i kampionit duhet të mbahet i fiksuar dhe këndi i rënies ndryshohet duke kërcyer kristalin monokromator dhe detektorin përgjatë rrethit të Rolandit deri në pozicionin e nevojshëm.

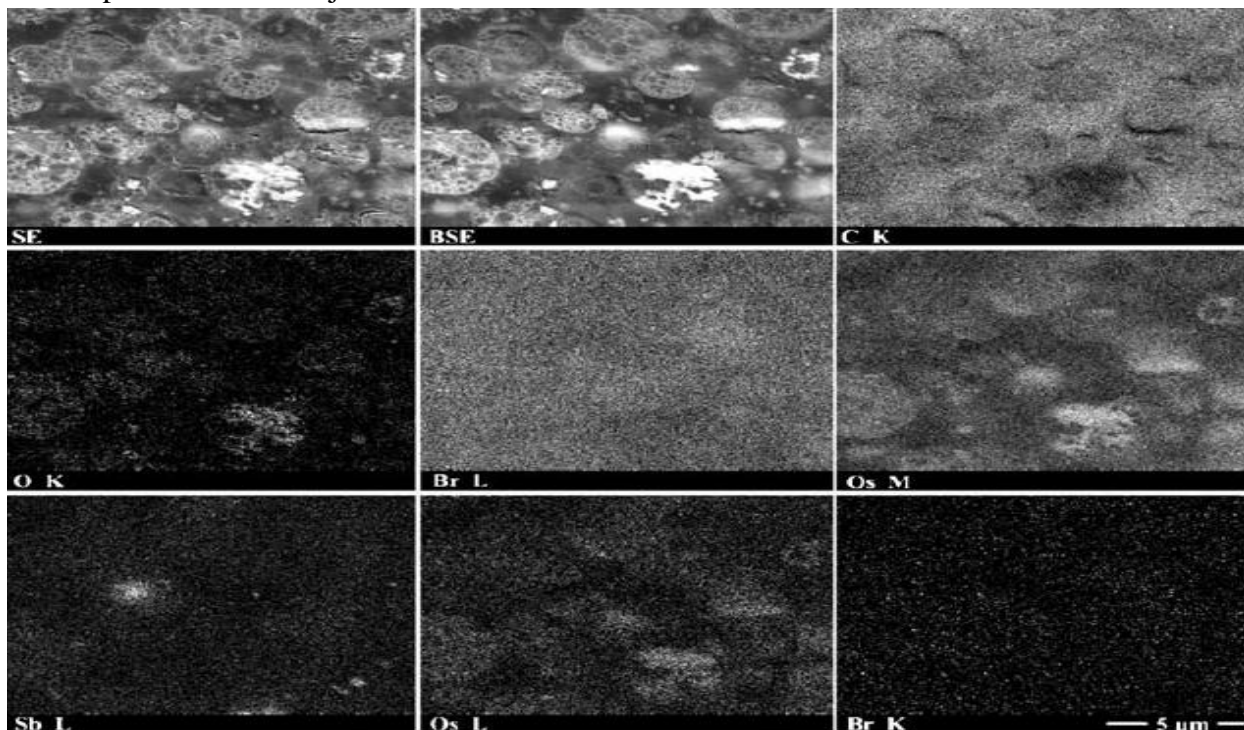


Figura 4.19: Pamjet SE, pamje e EDB dhe hartimi i rrezeve X të C, O, Br, Os, Sb (sipërfaqe e prerë përgatitje të TEM të HIPS flakë vonuar me ngjyrosje prej OsO_4)

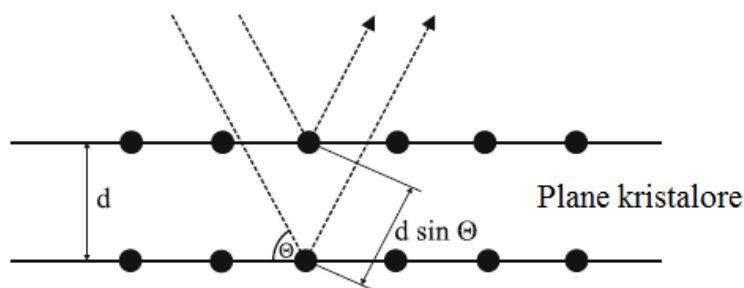


Figura: 4.20: Skema e interferencës për rrezet X të devijuara në planet kristalore

Në mënyrë që të përdoret jo vetëm pjesa qendrore por një zonë e madhe e kristalit në mënyrë që të monokromatizojë rrezatimin rënës, kristali përkulet në formë konkave me rreze kurbature e cila

është sa dyfishi i rrethit të Rowland dhe pastaj e tokëzojmë në mënyrë të tillë që sipërfaqja e saj të ketë rreze harkimi të barabartë me atë të rrethit të Rowland. Një spektrometër të tillë e njohim si spektrometri me fokusim të plotë Johnsonson.

Kur përdoret një kristal individual, shkalla e matëshme e gjatësisë së valës kufizohet për arsye teknike. Kështuqë, Sistemet WDX shpesh pajisen me disa monokristale monokromatore të cilat ndryshojnë vlerat e d , si tregohen në Tabelën 4.2.

Krahasuar me mikroanalizën EDX, analiza WDX posedon raport relativisht më të dobët sinjal-zhurmë dhe kërkon rrymë më të madhe të rrezes elektronike. Kjo metodë nuk është e përshtatshme për t'u përdorur si teknikë rutinë analitike për polimere për shkak të rrezikut të dëmtimit të rrezes. Kur përdoret për analizë sasiore, duhet të merren parasysh efektet e përshkruara në paragrafët 4.5.4.

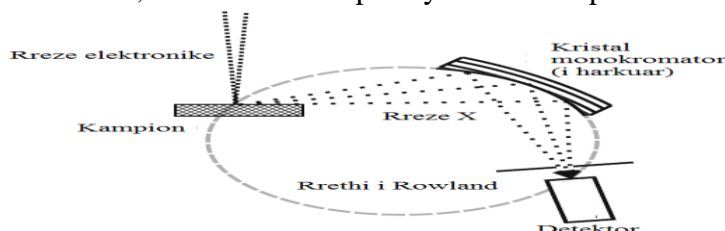


Figura 4.21: Skema e spektrometrit Johnsonson plotësiht fokusuese me gjatësi valë të shpërndarë: kampioni, kristali dhe detektori janë vendosur në rrethin e Roëland

Tabela 4.4: Llojet e ndryshme të kristaleve monokromatore të përdorur zakonisht në spektrometrat WDX

Kristali	Hapësirë 2d e planeve specifike të përdorura (nm)	Zona e gjatësisë valore të detektueshme (nm)	Numri atomik minimal i detektueshëm
LiF	0.40	0.08 – 0.4	19
Kuartz α	0.67	0.12 – 0.6	15
Pentaneritritol (PET)	0.87	0.15 – 0.8	13
Rubdium acid ftalati (RAP)	2.61	0.5 – 2.4	8
Potas acid ptalati (KAP)	2.66	0.5 – 2.4	8
Stearat Pb	10.4	2.0 – 9.0	5

Kapitulli V

Materialet dhe Aparaturat

5.1.Hyrje

Ky punim synon të hulumtojë strukturën morfologjike të grimcave gomave të granular që përdoren si mbushës në fushat me bar sintetik. Punimi përfshin përshkrimin e strukturës mikrofotografike të gomave, ndarjen e fazave përbërëse dhe përcaktimin e elementeve kimike të shtesave të përdorura. Dhe përcaktimin nëse këto grimca gomoze janë nga rrota të ricikluara. Goma vetë është e ndryshme nga materialet e tjera polimerike, duke qenë se është një material termoset has vështirësi në riciklim, kjo qëndron në faktin se për ta ricikluar atë në një mënyrë të ngjashme me plastikën shpesh çojnë në rezultate jo të dëshiruara. Një nga çështjet më të rëndësishme, jo çdo gomë mund të riciklohet dhe, kjo përbën një problem serioz për të investiguar në vërtetimi se këto janë materiale që vijnë nga gomat e ricikluara. Studimi u fokusua në dy stadi. Stadi i parë i hulumtimit përfshin studimin e gricamave gomoze me metodën e spektroskopisë me infra të kuqe me vibrim dhe transformimin Fourier FTIR të pajisur me sistemin ATR, një metodë që mundëson analizën e mostrave të sipërfaqes së trashë, pa ndonjë përgatitje paraprake. Për këtë qëllim u morë tetë lloje gomash të granular nga fushat e minifutbollit në Shqipëri. Skanimi i mostrave u krye në interval gjatësi vale nga 4000-400 cm^{-1} . Më pas hulumtimi i strukturës, u krye me metodën e analizës termike, me anë të kalorimetrisë me skanim DSC që do të japin informacione lidhur me përbërjen në kokrrizat e gomës. Analiza Termike, është një teknikë thelbësore për të matur temperaturën ose përgjigjen e varur nga koha e ndryshimeve fizike dhe kimike që ndodhin në materiale. Stadi i dytë i punimit është hulumtimi i strukturës nga pikpamja mikrofotografike të gomave të granuluara, ndarjen e fazave përbërëse dhe përcaktimin e elementeve kimike të shtesave të përdorura. Për këtë qëllim kemi përdorur mikroskopin me skanim elektronik (SEM)JEOL6380LV të pajisur me sistemin e shpërhapjes së energjisë së spektroskopit (SEM).

5.2. Materiale dhe metodat e përdorura

Gjatë punimit tonë u morën për studim 8 lloje grimca të ndryshme gomash sintetike të rrotave të ricikluara të marra nga mini fushat me bar artificial. Dallimi i tyre bëhet lehtësisht nga ngjyra dhe përmasa e granulës. Në tabelën më poshtë paraqitet lista e materialeve të marra në studim.

Tabela 5.1. Lista e mostrave të marra për studim

Mostrat	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8
Ngjyra	E Bardh	Jeshile	E Zezë	E Zezë	E Zezë	E Zezë	E Zezë	E Zezë
Forma	2.5mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	2.0mm	1.mm	Fine
Pesha	3.6mg	3.8mg	3.2mg	3.8mg	3.1mg	3.5mg	3.8mg	3.5mg

Stadi i parë përfshin hulumtimi e strukturës së grimcave gomoze ku si element bazë në të gjitha mostrat stiren dhe mundësinë e përcaktimit të aditivëve në mostrat e ricikluara. Si metodikë

u zbatua fillimisht ajo e spektroskopisë të vibirmit; infra e kuqe me ATR. Për marrjen e spektrave u përdor metoda që bazohet në marrjen e informacionit nga rrezja e kthyer pas. Metoda me ATR, është një metodë e shpejtë dhe nuk kërkon prapërgatitje të mostrave.

Pajisja e parë e përdorur për të provuar mostrat është Spectrometer Bruker Tensor 27 (figura 5.1), e pajisur me Platinum ATR, duke mundësuar analizën e mostrave të hollë pa ndonjë përgatitje paraprake. Rezolucioni i instrumentit ishte 4cm^{-1} . Intervali i numrit të valës u mat nga 370 në 4000cm^{-1} . Numri i akumulimeve për të zvogëluar zhurmën ishte 10 . Për analizat strukturore dhe identifikimin e mbushësit u përdor software OPUS dhe biblioteka e software.



Figura 5.1: Spectrometer Bruker Tensor 27 ATR device system.



Figura 5.2: *Granulat e grimcaove gomoze që përdoren si bmushës në fushat e barit sintetik*

Informacioni i marrë nga spektrat FT-IR-ATR evidentonte gomës me intensitet të vogël në të teta mostrat, ndërkohë që përcaktimi i aditivëve ishte i vështirë për shkak të mbivendosjes të peak-eve dhe intensitetit të ulët të tyre në spektart FT-IR-ATR dhe për shkak të fluoreshencës të lartë në materialet e ricikluara në spektrat, gjë që tregon praninë e mbushësve në to. Identifikimi i saktë i mbushësve tregon vështirësi për shkak të intensitetit të tyre të ulët. Sidoqoftë, shumë mbushës në bibliotekë paraqiten me emrat e tyre komerciale ose emrin e kompanisë prodhuese (Bike, Break, mbushur me polimer).

Duke hasur vështërsi në përcaktimi i aditivëve me metodën e mësipërme, atëherë aplikua dy metoda të tjera për përcaktimin e tyre. Për të përcaktuar vetitë termike, ne përdorim kalorimetria e skanimit diferencial (DSC). Gama e temperaturës së zgjedhur për testimin e gomës është nga -80°C në $+200^{\circ}\text{C}$ me hapin e nxehtë të nxehtësisë prej $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Pajisjet e përdorura janë shkalla DSC 200 F3Maia (laboratori i Doganes) prej $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ në një mjedis ftohës me azot.

Masa e mostrës është midis 3.5 dhe 4.5 mg, e cila është mjaft e ulët për të shmangur problemet e shkaktuara nga nxehtësia dhe transferimi i materialit. Mostrat nxehen nga 40 në 200°C

me një shpejtësi të ngrohjes prej $10 \text{ K} / \text{min}^{-1}$ duke përdorur azot si gaz pastrimi me një fluks prej $40 \text{ ml} / \text{min}$. Eksperimentet kryhen në atmosferë ajri. Dy kroxholat nxehen në dhomën e matjes.

Paneli i mostrës përmban materialin që po hetohet. Një kroxhol i dytë, i cili është me material referenc, i cili përdoret si referencë. Kompjuteri përdoret për të monitoruar temperaturën dhe rregulluar shkallën në të cilën ndryshon temperatura e kroxholit. I njëjti interval i temperaturës ishte i mbuluar gjatë ftohjes me të njëjtën normë. Vlerat e entalpisë së kristalizimit të shkruarë u llogaritën duke përdorur softuerin (software).

DSC mat rrjedhën e nxehtësisë në ose nga një mostër pasi nxehet, ftohet dhe / ose mbahet izotermalisht. Teknika siguron informacion të vlefshëm për temperaturat e zbutjes (ose T_g), temperaturat e shkrirjes, nxehtësinë e shkrirjes, kristalitetin e përqindjes dhe ri-kristalizimin (temperaturat dhe nxehtësitë) [83, 84-70].

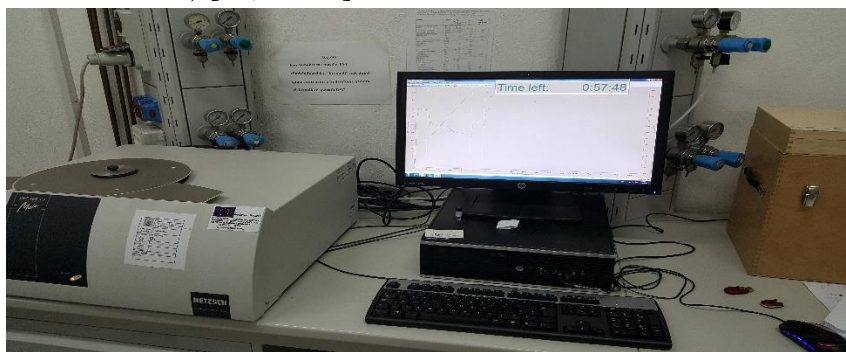


Fig.5.3: Kolorimetria Diferenciale me Skanim Mia 200F

Për studimin morfologjik të sipërfaqes së materialeve të gomës u përdor një mikroskop elektronik skanimit SEM JEOL6380LV (Universiteti Kombëtar Teknik i Athinës, Greqi). Imazhet me rezolucion të lartë u fituan, ose në modalitetin elektronik sekondar (SEM) për topografinë, ose në mënyrën elektrone të pasme të shpërndarë (BSE) për të zbuluar variacionin e mundshëm përbërës. SEM është i pajisur me një sistem mikroanalizor me rreze X (EDS të Oxford Instruments). EDS nënkupton "Spectroscopy Dispersive Energy" dhe bazohet në rrezet X të emetuara nga një kampion gjatë rrezatimit të elektroneve. Me këtë instrument mund të kryhet një analizë kimike, cilësore ose sasiore [88]. Në këtë rast, jepen vetëm analiza cilësore sepse aditivët janë ngopur në materialin e gomës dhe analizat e përzierat nuk mund të shmangen.

Për studimin morfologjik të sipërfaqes së materialeve plastike është përdorur mikroskopi me skanim elektronik MSE JEOL6380LV (Universiteti Teknik Kombëtar i Athinës, Greqi). Imazhet me rezolucion të lartë u përftuan ose me mënyrën e elektronit sekondar (MSE) për topografi ose me mënyrën e elektroneve të kthyer (MEK) për të zbuluar ndryshimet e mundshme të përbërjes.

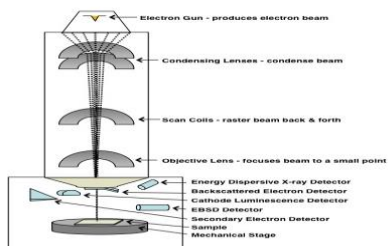


Figura. 5.4: (Majtas) Skematizim i parimeve të MSE dhe (djathtas), imazh i instrumentit SEM-EDS të përdorur

SEM është e pajisur me system mikroanalize me rreze X (SShE e instrumenteve Oxford). SShE do të thotë “Spektrometria Shpërhapëse e Energjisë” dhe bazohet në rrezet X të lëshuara nga një kampion gjatë rrezatimit të elektroneve. Me këtë instrument të analizës kimike, mund të kryhen analiza cilësore dhe sasiore [88, 89]. Në rastin tonë vetëm analizat cilësore janë pasqyruar pasi në material janë përfshirë shtesa dhe nuk mund të shmangen rezultatet e përziera. Kampionët e gomës u analizuan në formën e tyre fillestare ashtu siç u morën nga fushat e futbollit në Shqipëri.

Spektri i paraqitur përkatësisht për mostrat e testuar, është një komplot dy-dimensional në të cilin akset përfaqësohen nga intensiteti dhe shpeshtësia e thithjes së mostrës. Frekuencat janë të dobishme për identifikimin e përbërjes kimike të mostrës për shkak të faktit se grupet kimike funksionale janë përgjegjëse për thithjen e rrezatimit në frekuenca të ndryshme. Përqendrimi i përbërësit mund të përcaktohet bazuar në intensitetin e thithjes. Për shembullin e parë të gomës, të quajtur G-1, dy përbërësit kryesorë duket se janë Polycyrene butadiene ABA Block (28% Styryne) Kraton D 1101 e paraqitur me formulën molekulare $(C_4H_6)_x (C_8H_8)_n$, dhe karbonin e gomës së mbushur.

Identifikimi dhe formula molekulare gjenden direkt nga biblioteka e softuerit OPUS. Për secilën mostër spektrat shoqërohen me emrin e përbërjes së elementeve të paraqitura në figurat e mëposhtme.

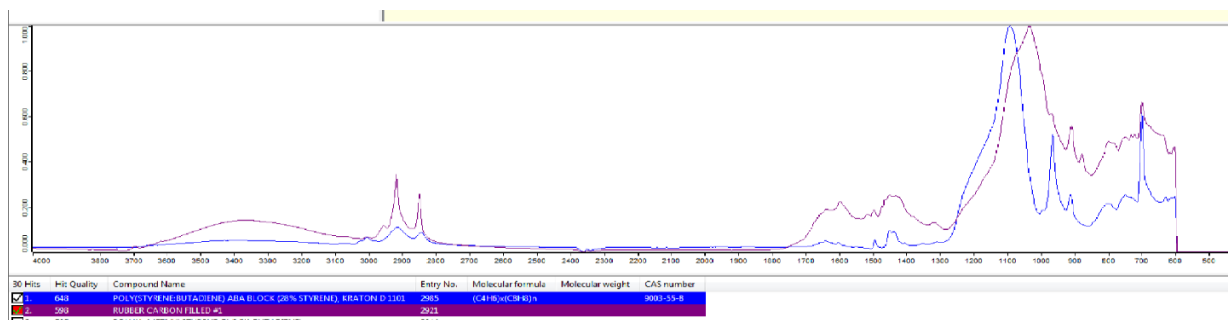


Figura 5.5: IR spectrum of artificial rubber G-1

Duke përdorur programin ishte e mundur për të llogaritur karakteristikat e secilës kurbë për ngrohjen e dytë dhe ftohjen e dytë.

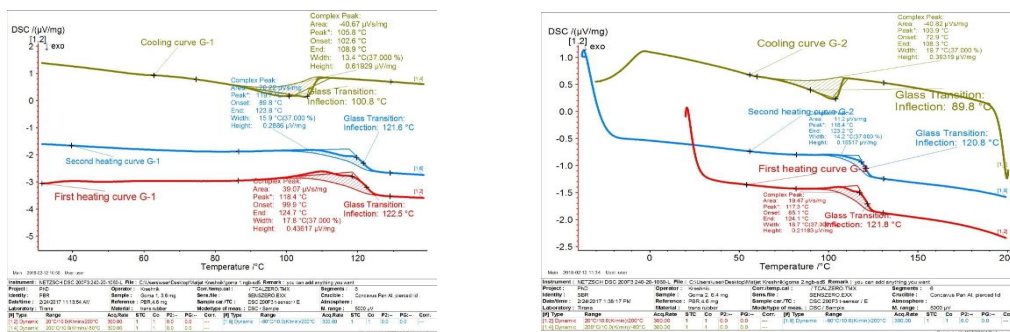


Figura 5.6: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-1. (a), kthesat DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-2

Siç shihet nga figura a dhe b, (për shembullin G-1 dhe G-2), grafiku tregon një ndryshim të vogël në formën e kthesave, midis ngrohjes së parë dhe të dytë, përkatësisht për shembullin G-1 dhe G-2. Kështu duke ndikuar edhe në kapacitetin e nxehtësisë, por duke mos ndikuar në temperaturat e shkrijes, të cilat tregojnë pothuajse të njëjtën vlerë.

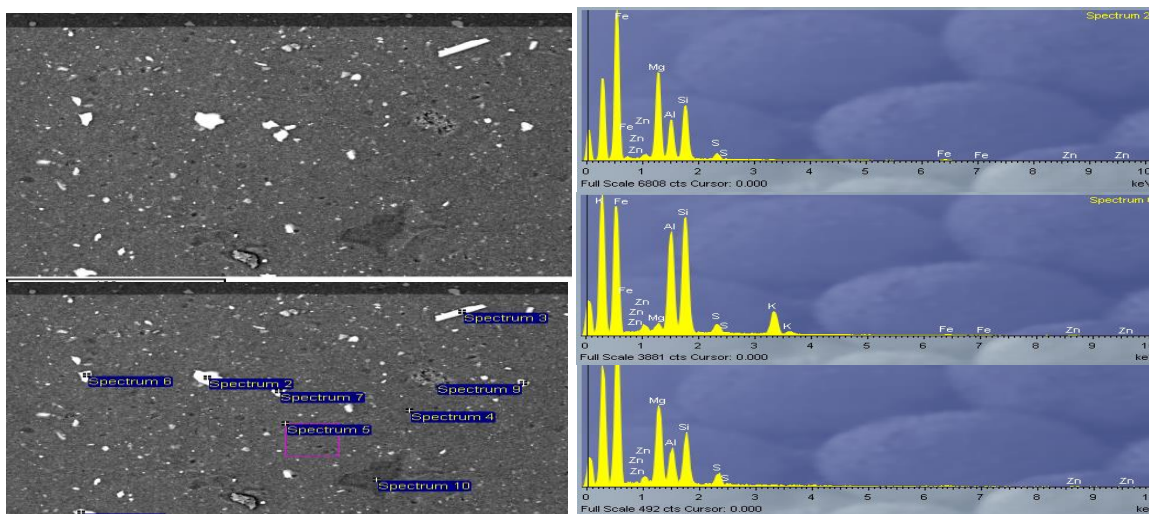


Figura. 5.7: (majtas) Mikrografë të grimcave të para në gomës ku është fokusuar zona me interes, (djathtas) spektri i rrezeve X i gomës.

Në Figura 5.7, deformimet me dritë më të zbehtë vihen re lehtësisht në imazhin e ER të sipërfaqes së grimcës. Këto deformime na tregojnë praninë e elementeve të huaja në matricën e gomës. Analiza kimike e një numri deformimesh të tilla tregon praninë e sasive të vogla të elementeve të tjera si: zink, silic, potas, magnes hekur dhe squfur.

Oksidi i zinkut bashkë me acidin stearik luajnë rol të rëndësishëm në kiminë e vullkanizimit dhe quhen aktivizues. Këto përbërës bashkëveprojnë me njëri - tjetrin dhe me përshpejtuesit për të formuar përbërës zinku të sulfuruar, i cili është çelësi i ndërnyerës në shtimin e squfurit në elastomerin dien dhe ndërnyerës lidhjeve sulfurore.

Kapitulli VI

PJESA EKSPERIMENTALE

6.1. Investigimi i Materialeve Gomave

Në fillim të studimit përcaktuam evidentimin e materialeve të grimcave të gomave, me metodën klasike, si ajo e flotimit apo e djegjes. Për të arritur qëllimin, mostrat e grimcave të gomave, janë siguruar nga fushat e futbollit me bar sintetik në Shqipëri. Për shkak të përmbajtjes së aditivëve dhe ndarjes jo eficiente para dhe gjat procesit të riciklimit, evidentimi i grimcave gomoze të ricikluara me metodat klasike, hasi vështërsi, pasi metoda klasike paraqet pasaktësi. Më pas studimi është drejtuar drejt metodës së spektroskopike të vibrimit: infra të kuqe FT-IR me ATR dhe analizës termike. Kështu që tetë kampionet e grimcave gomoze të ricikluara, janë analizuan me spektroskopinë FT-IR me ATR dhe spektrat e përfutuara paraqiten më poshtë.

6.1.1. Investigimi i Grimcave gomoze me metodën e Spektroskopisë FT-IR me ATR

Spektri i paraqitur përkatësisht për mostrat e testuar, është një komplot dy-dimensional në të cilin akset përfaqësohen nga intensiteti dhe shpeshësia e thithjes së mostrës. Frekuencat janë të dobishme për identifikimin e përbërjes kimike të mostrës, për shkak të faktit se grupet kimike funksionale janë përgjegjëse për thithjen e rrezatimit në frekuenca të ndryshme. Përqendrimi i përbërësit mund të përcaktohet bazuar në intensitetin e thithjes.

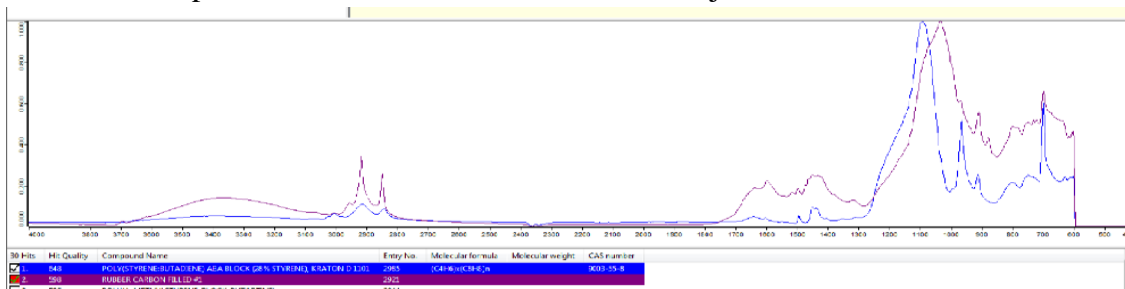


Figura. 6.1: Spektri IR i gomës artificiale G-1.

Për shembullin e parë të grimcave të gomës, të quajtur G-1, dy përbërësit kryesorë duket se janë Polystyrene butadiene ABA Block (28% Styryne) Kraton D 1101 e paraqitur me formulën molekulare $(C_4H_6) \times (C_8H_8) n$, dhe karbonin e gomës të mbushur. Identifikimi dhe formula molekulare gjenden direkt nga biblioteka e software OPUS. Për secilën mostër spektrat shoqërohen me emrin e përbërjes së elementeve të paraqitur (shiko figurën 6.1 deri 6.8).

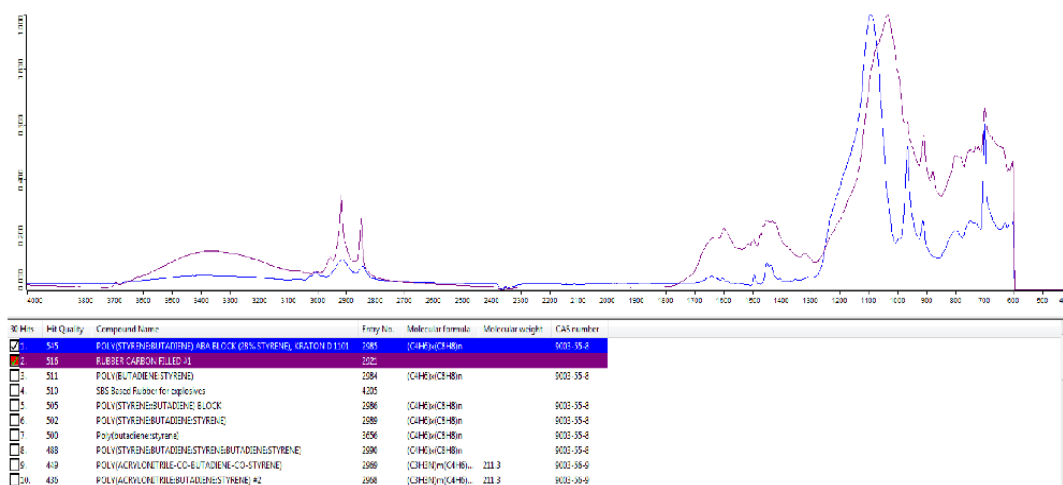


Figura 6.2: Spektri IR i gomës artificiale G-2

Në spektërin FT-IR me ATR dallohen qartë kurbat karakterizuese të materialit të gomave. Shfaqja e kurbave të tjera me intensitet të ulët tregojnë për prezencën e mbushësve në strukturën e gomës me një përqindje të ulët. Këto kurba shfaqen më intensivisht në zonën nën 1500cm^{-1} , gjë që tregon për prezencë, kryesisht minerale në strukturë.

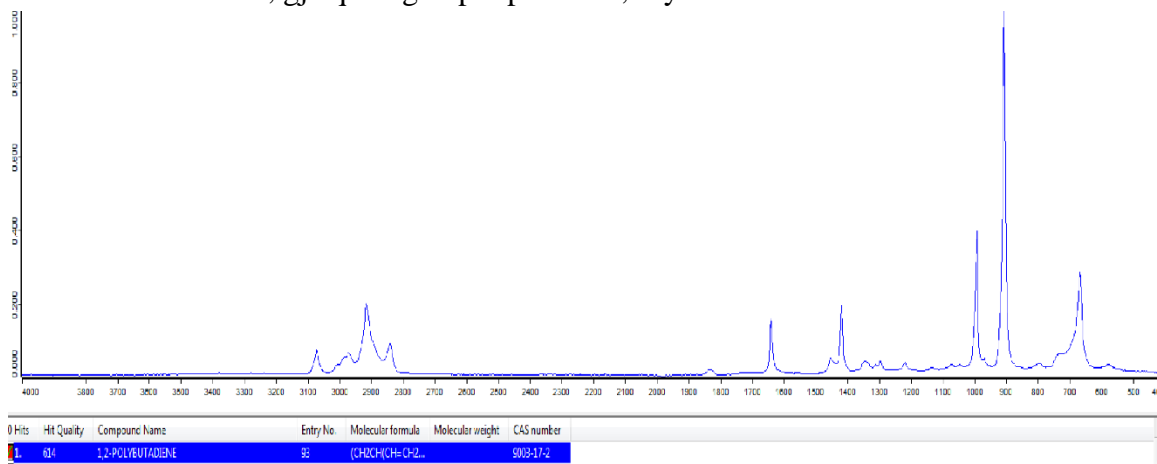


Figura 6.3: Spektri IR i gomës artificiale G-3.

Në spektrin FT-IR dallohet prezencën e polibutadienit. Tre grupet e kurbave të spektrave, respektivisht për gjatësi vale $2916.5\text{--}2855.3\text{cm}^{-1}$, $1492.2\text{--}1466.1\text{cm}^{-1}$ dhe $749.5\text{--}723.33\text{cm}^{-1}$ rezultojnë nga absorbimet e lidhjeve C – H dhe C – C të polibutadienit në zonën infra të kuqe.

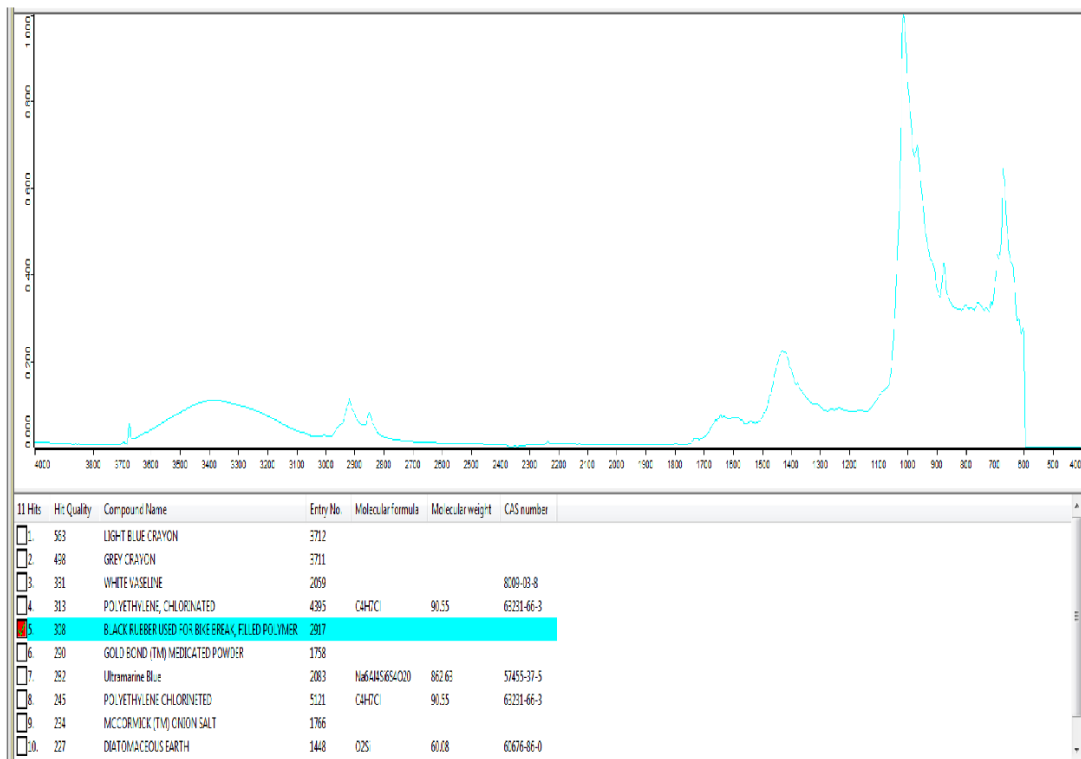


Figura 6.4: Spektri IR i gomës artificiale G-4

Në spektrin FT-IR me ATR dallohet prania e majave të ndryshme përveç asaj të gomës me intensitet të vogël, gjë që tregon praninë e mbushësve në to. Identifikimi i saktë i mbushësve tregon vështirësi për shkak të intensitetit të tyre të ulët. Sidoqoftë, shumë mbushës në bibliotekë paraqiten me emrat e tyre komerciale ose emrin e kompanisë prodhuese, ku vërehet në spektrat G-4 kur analizojmë në identifikojmë emrin tregtar si përdorimi i gomës së zezë për Bike Break, i mbushur me polimer.

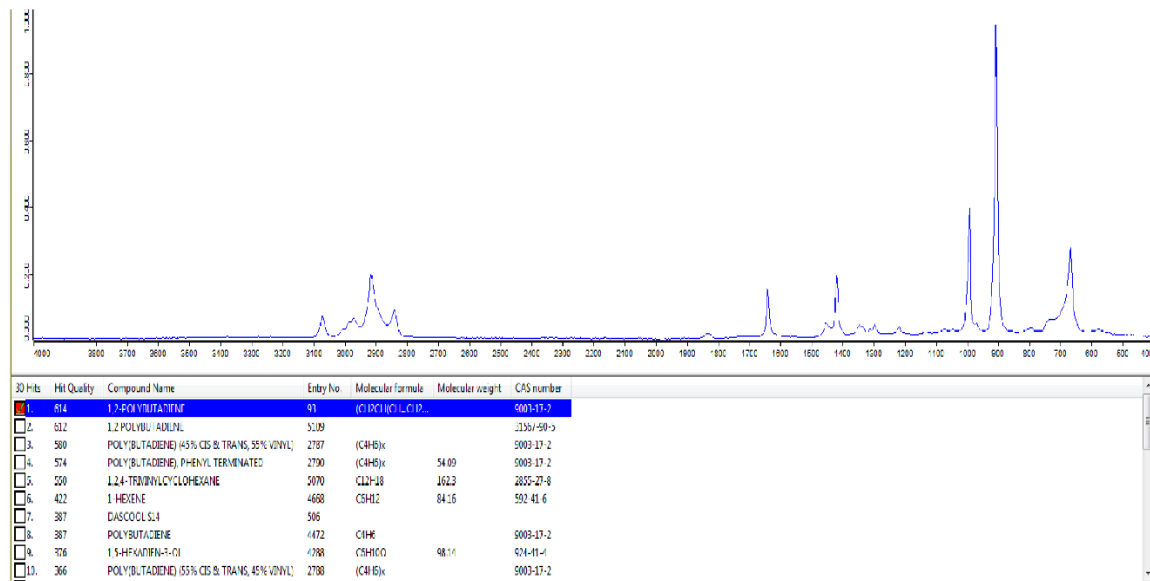


Figura 6.5: Spektri IR i gomës artificiale G-5

Spektri i dukshëm tregon kthesat vibruese të gomës G-5. Mbushësit ishin të vështirë për t'u identifikuar për shkak të intensitetit të ulët të majave. Në fund, u përmbyll emri tregtar Paramo Prenol PP44, një përzierje kimike e përbërë nga butil dhe polysulfide

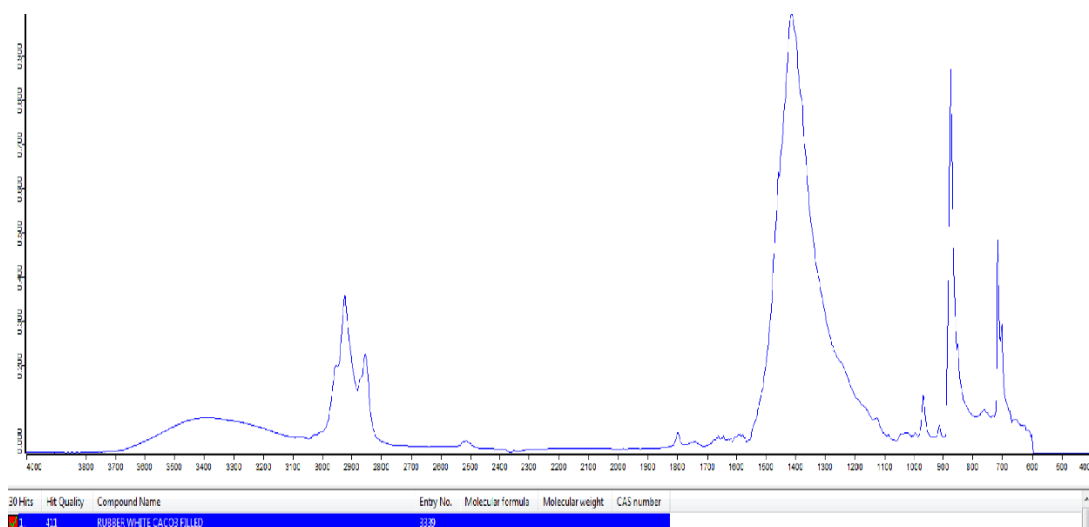


Figura 6.6: Spektri IR i gomës artificiale G-6.

Analizat e spektrit të gomës G-6 evidenton praninë e një numri peak-esh respektive të theksuara që lidhen me praninë e elementeve të huaj në strukturën e gomës. Fatkeqësisht, identifikimi i mbushësve mbetet problematik për shkak të mbivendosjes së majave të tij. Si pasojë, mund të përdoren metoda ndihmëse analitike për të përcaktuar përbërjen kimike.

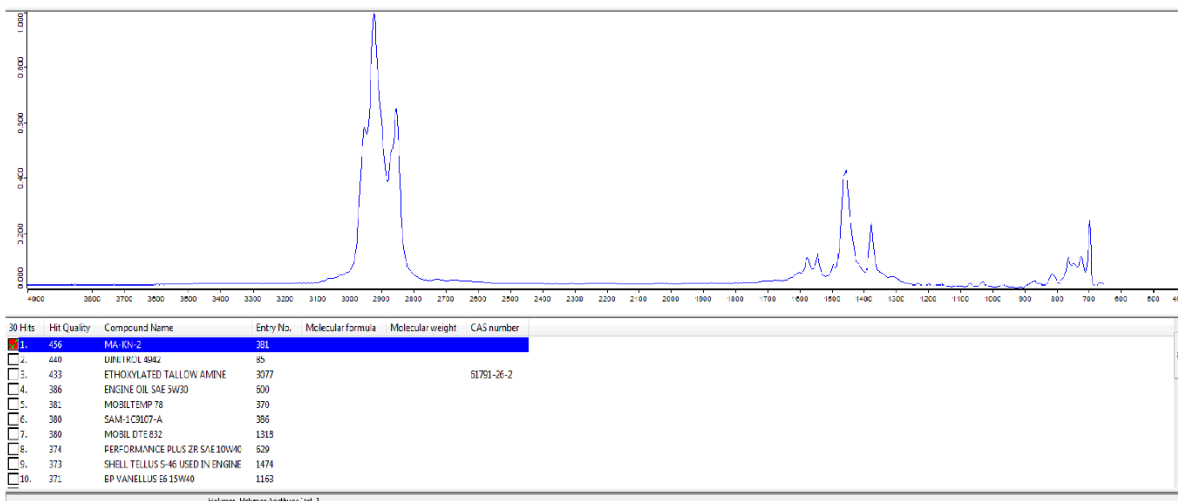


Figura 6.7: Spektri IR i gomës artificiale G-7.

Analizat e spektrit të gomës G-7 evidentohen praninë e peak-eve të ndryshme përveç asaj të gomës me intensitet të vogël, e cila tregon praninë e mbushësve në to. Identifikimi i saktë i mbushësve do të ishte i vështirë për shkak të intensitetit të tyre të ulët. Sidoqoftë, shumë mbushës në bibliotekë shfaqen me emrat e tyre komerciale ose me emrin e ndërmarrjes prodhuese, p.sh., MA-KN-2 - e vëzhgueshme në G-7.

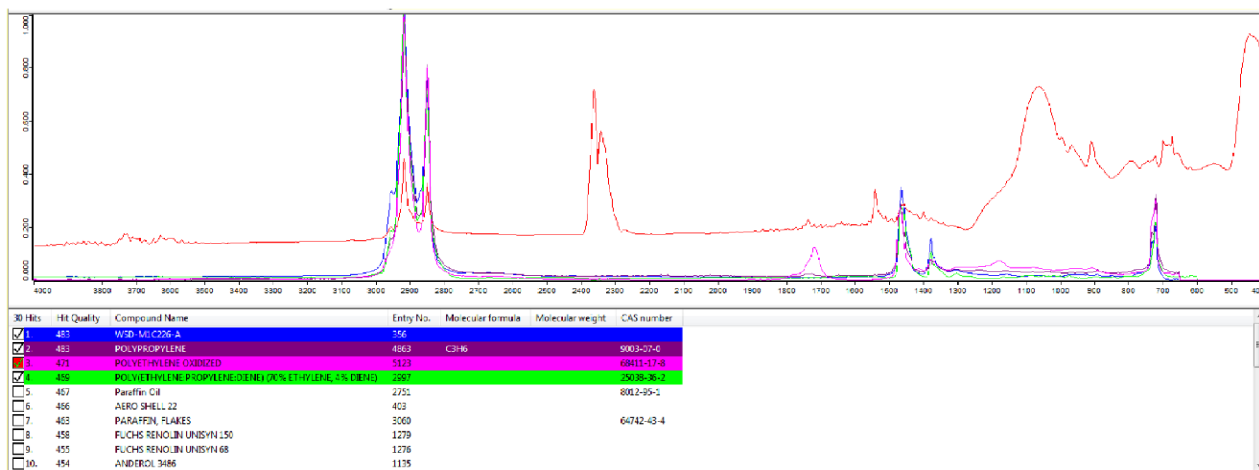


Figura 6.8: Spektri IR i gomës artificiale G-8.

Prania e një numri majash të theksuara në lidhje me praninë e elementeve të huaj në strukturën e gomës mund të vërehet duke analizuar spektrin e gomës G-8 është vërejtur. Analiza ishte një mjet për të adresuar emrin komercial polietileni, polimer polipropileni, një përzierje kimike e përbërë kryesisht nga butil dhe polysulfide (figura 6.8). Prania e gomës si material bazë, u identifikua në të gjitha spektrat. Grupet e kurbave të spektrit në gjatësinë e valës, varg 2850 - 3000 cm^{-1} që vijnë nga absorbimet e lidhjeve të C-H3, C-H2 dhe C-H gjatë deformimit. Grupi i

kthesave me gjatësi vale 2300 - 2400 cm^{-1} është për shkak të grupit të nitrileve që duket se është i pranishëm në të gjitha mostrat e testuara.

Për më tepër, frekuencat e majave të numrit të valës 1500-1600 cm^{-1} që paraqesin grupin e karbonit dhe gjatësinë endje 900 - 1000 cm^{-1} që paraqesin grupin e sulfoksit janë të pranishme në mostrat e testuara. Mbushësit e ndryshëm në gome mund të jenë burimi për ndryshimet e vogla në gjatësinë e valëve të spektrit. Ndikimi më i madh në mbushësit është intensiteti i majave, si dhe dublikimi i tyre.

Prania e fibrave të qelqit si mbushësi kryesor, mund të vërehet gjatë analizimit dhe krahasimit të bibliotekës së spektrit të softuerit (software) Opus. Duke analizuar spektrat e marra ishte e mundur të identifikohesh goma si një element themelor në të gjitha mostrat e testuar dhe u përpoq të identifikohesh mbushësit që përdoren për forcimin e vetive fiziko-mekanike të gomës. Identifikimi i mbushësve tregon vështirësi për shkak të intensitetit të ulët të majave të paraqitura në spektër. Kjo lidhet kryesisht me sasinë e vogël të aditivëve dhe mbivendosjen e majave nga komponime të ndryshme kimike.

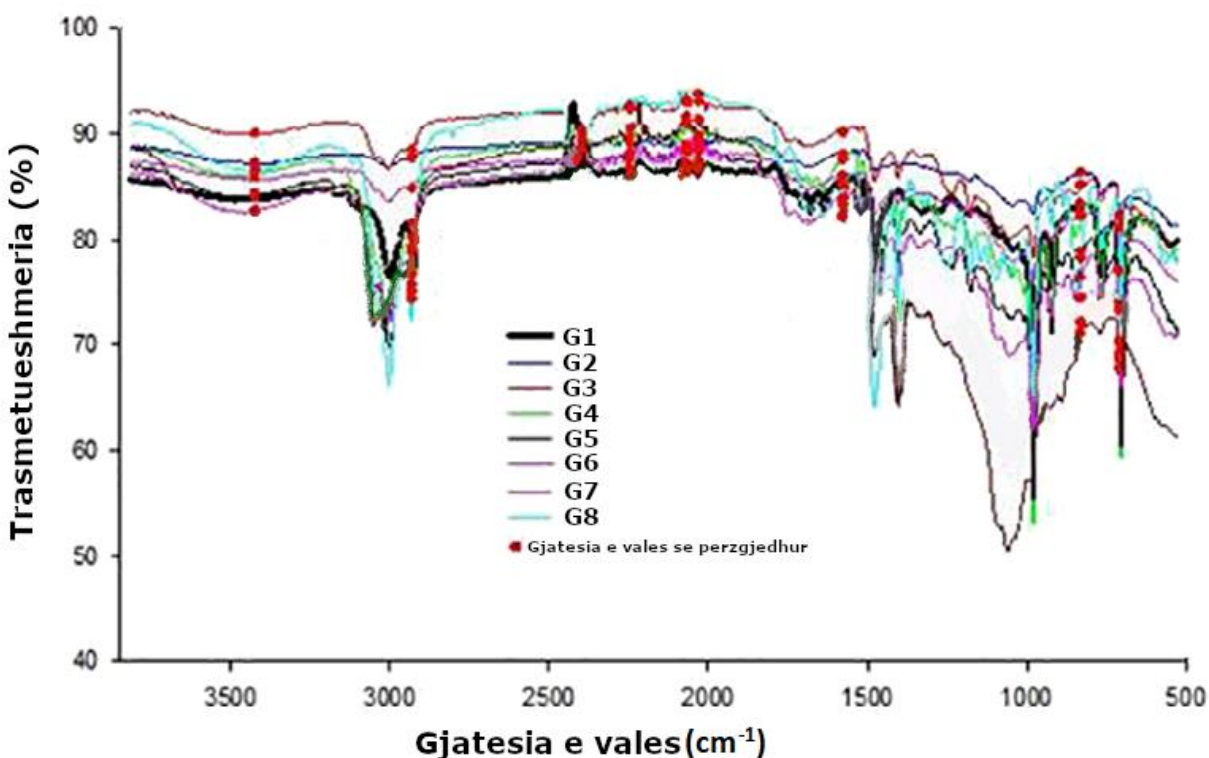


Figura 6.9: Spektri IR i gomës artificiale G-8.

Gjatë hulumtit të grimcave gomoze konkluduar se spektroskopia infra e kuqe FT-IR me ATR na jep informacion të saktë për identifikimin e grimcave gomoze të ricikluara, por nuk është një metodë e mirë për përcaktimin e shkallës të riciklimit. Kjo vërehet edhe nga figura 6.9, ku paraqiten spektrat FT-IR me ATR për tetë mostrat e gomave.

Diferencat në intesitetet e majave për të gjitha mostrat, na jep një mbivendosje nga përmbajtjen e aditivësh në goma, kjo problematik kërkon fillimisht një analizë morfologjike për elementët ose substancash që ndodhen në strukturat e gomave. Nga figura shikohet që forma e peak-ut nuk ndryshon kur kalohet nga njërangjyrë në tjetrën, kjo e thekson edhe një herë faktin që mostrat e gomave janë të riciluar, si edhe nuk kanë ndryshime strukturore nga njëra tjetra. Si përmbledhje spektroskopio infra e kuqe FT-IR me ATR është një metodë e saktë dhe e shpejtë në identifikimin e materialeve gomave të ricikluara. Nga mbivendosja e spektrogramave dhe nga krahasimi vihet re se në të gjithamostat e grimcave gomoze janë të ricikluara.

6.1.2. Investigimi i Grimcave gomoze me metodë e Analizës Termike e Kalorimetrit me Skanim (DSC)

Hapi i dytë i hulumtimit është studimi nga pikpamja termike e materialeve të grimcave gomoze. Me këtë metodë matim një numër të rëndësishëm ndryshimesh fizike dhe kimike që mund të pësojë grimcat gomoze, me ndryshimin e temperaturës në njësi me kohën.

Parametrat që do të hulumtohen janë temperatura trazitore e qelqëzimit (T_g), temperatura e kristalizimit (T_c), temperatura e shkrirjes (T_m), entalpia e shkrirjes (ΔH_m), entalpia e kristalizimit për polimerët që paraqesin kristale (ΔH_c).

Mund të studiohen gjithashtu dhe ndryshimet termike që lidhen me reaksione polimerizimi apo formim kryqëzimesh. Rezultatet e DSC-së të gjeneruara nga prova janë paraqitur në figurat e mëposhtme (shiko figurën 6.10). Termografet, për të gjitha mostrat tregojnë pothuajse të njëjtën formë. Duke përdorur programin ishte e mundur të llogariteshin karakteristikat e secilës kurbë për ngrohjen e dytë dhe ftohjen e dytë.

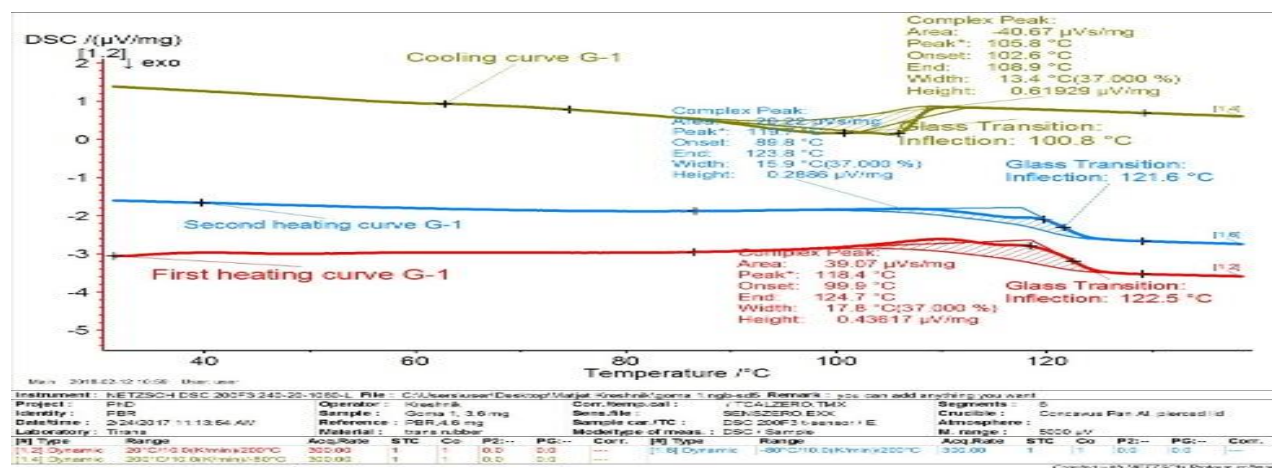


Figura 6.10: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-1.

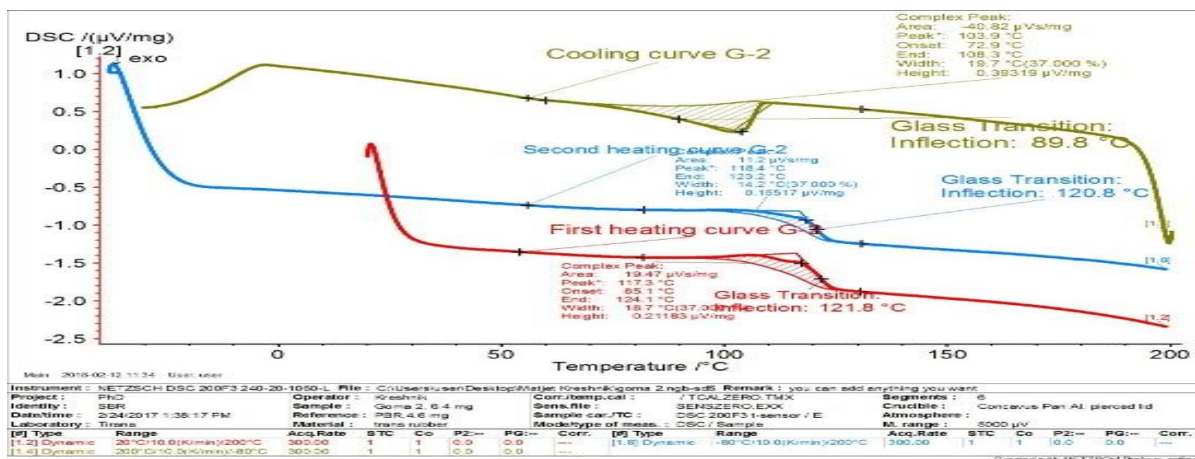


Figura 6.11: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-2. Siç shihet nga figura 6.10 dhe 6.11, (për shembullin G-1 dhe G-2), grafiku tregon një ndryshim të vogël në formën e kthesave, midis ngrohjes së parë dhe të dytë, përkatësisht për shembullin G-1 dhe G-2. Kështu duke ndikuar edhe në kapacitetin e nxehtësisë, por duke mos ndikuar në temperaturat e shkrijës, të cilat tregojnë pothuajse të njëjtën vlerë.

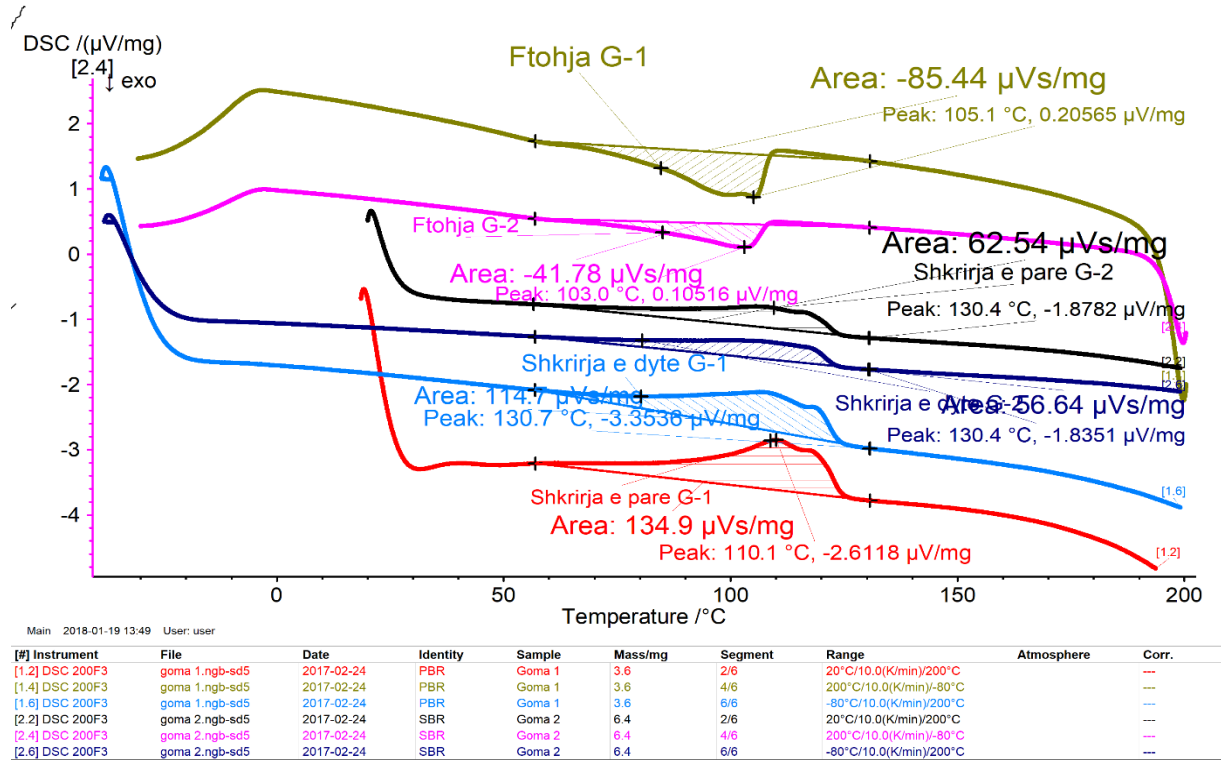


Figura 6.12: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-2 dhe G-1.

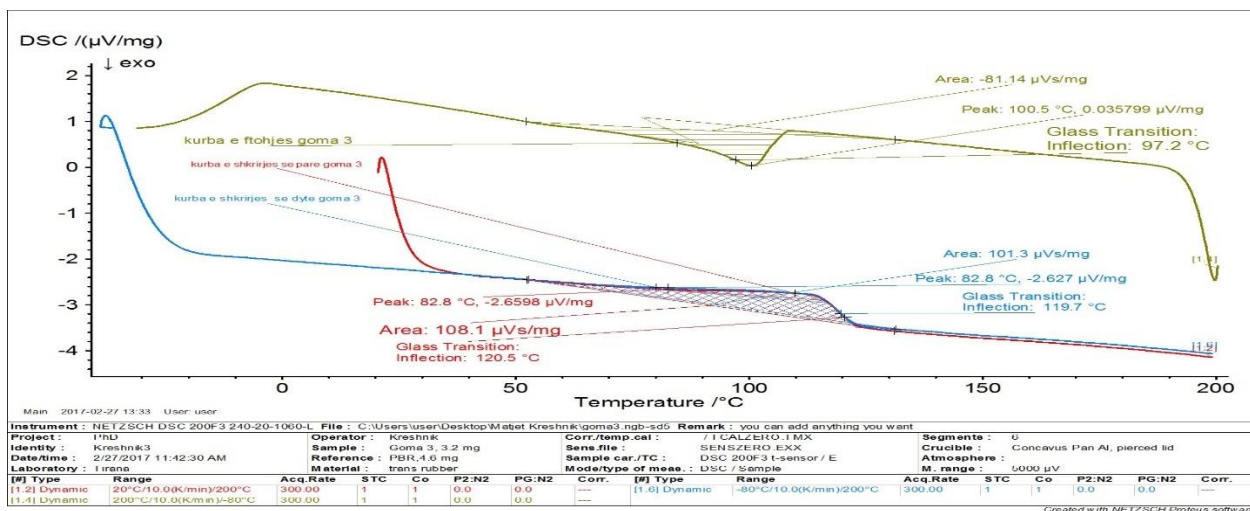


Figura 6.13: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-3

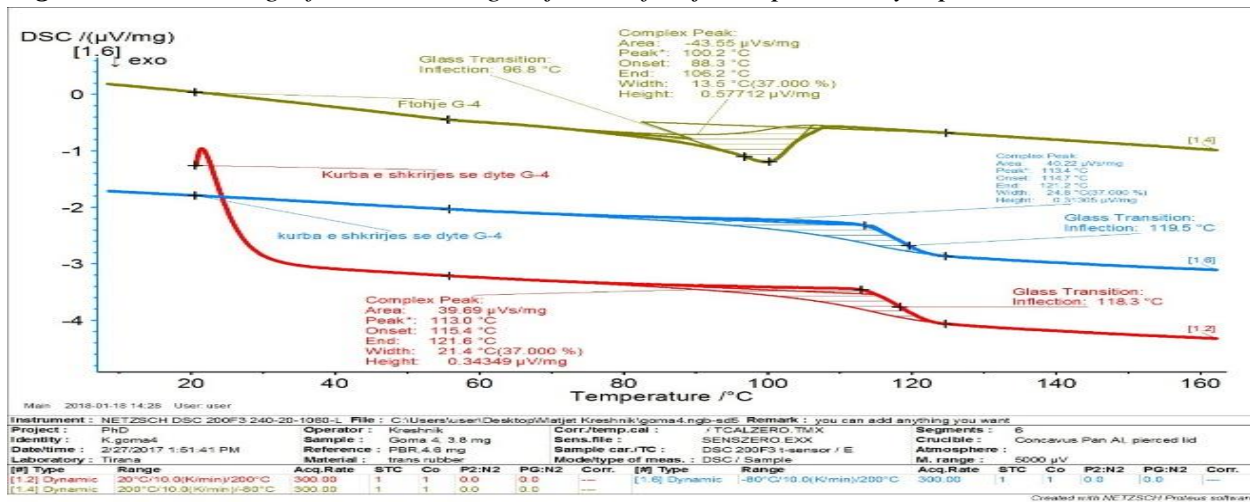


Figura 6.14: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë për shembullin G-4

Për shembullin G-3 dhe G-4, ngrohja e parë dhe e dyta janë pothuajse identike, pasi kthesat mbivendosen mbi njëra-tjetrën. E njëjta sjellje vërehet edhe në mostrat G-5 dhe G-6, G-7 dhe G-8, siç paraqiten në figurat e mëposhtme.

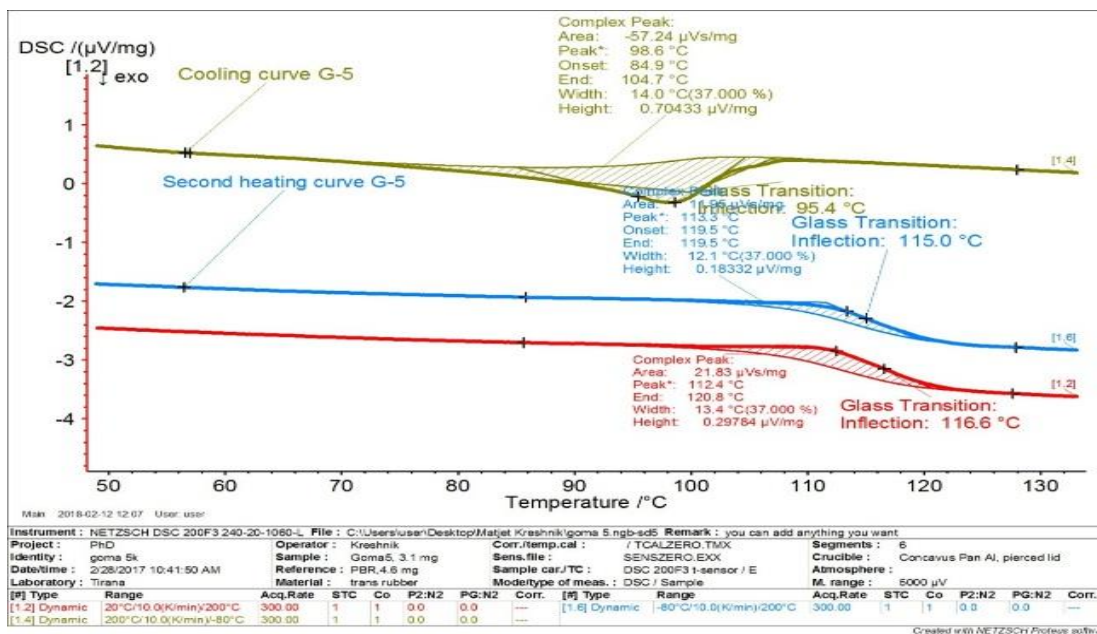


Figura 6.15: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-5.

Skanimi i parë i ngrohjes (drejtimi i parë) zbulon informacione për gjendjen aktuale të mostrës (ndikimet e përpunimit, kristalitetin dhe shkallën e kurimit, temperaturën e shërbimit, etj.). Në fund të vrapimit të parë, struktura kimike dhe / ose fizike e mostrës do të modifikohet, si rezultat i cikleve të ngrohjes dhe ftohjes.

Ndonjëherë, në fund të rreshtit të parë të ngrohjes, shkrirja shuhet në temperaturat nën Tg. Ajo ngrin në një gjendje të qelqtë, dhe më pas është përdorur një skemë e dytë e ngrohjes. Skanimi i dytë i ngrohjes jep informacion në lidhje me vetitë karakteristike të ekzemplarit në gjendjen e re.

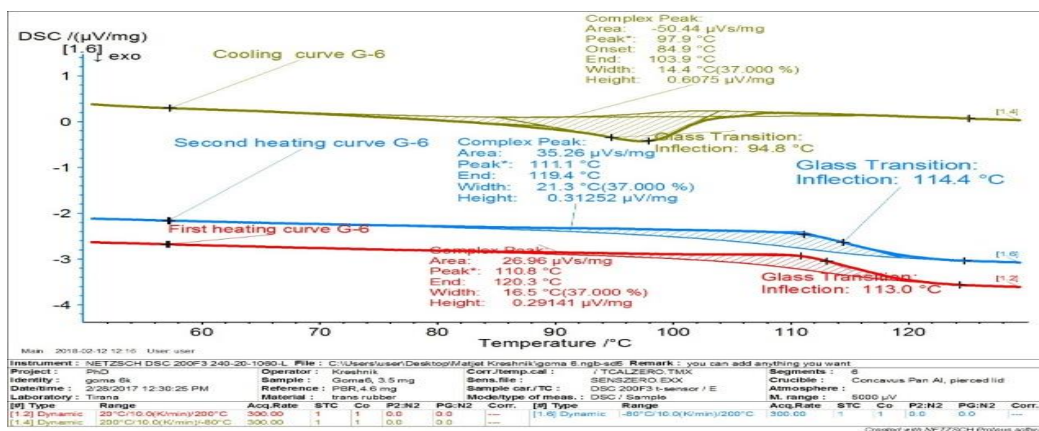


Figura 6.16: Termografet e DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-6.

Pasi mostrat e para të ngrohjes janë ftohur përsëri në -40°C dhe më pas ngrohën përsëri për shkrirjen e dytë. Gjatë përsëritjes, nga ngastrat është e mundur të gjeni temperaturën e shkrirjes dhe kapacitetin e nxehtësisë (shiko tabelën 6.1).

Llojet e ndryshme të gomës së ricikluar do të kenë veti të ndryshme në lidhje me kapacitetin specifik të nxehtësisë dhe temperaturat e shkrirjes dhe kjo pasqyron ndryshimet për shkak të historisë termike. Nxehtësia specifike e të dhënave mund të përdoret për studimin dhe parashikimin e polimerizimit.

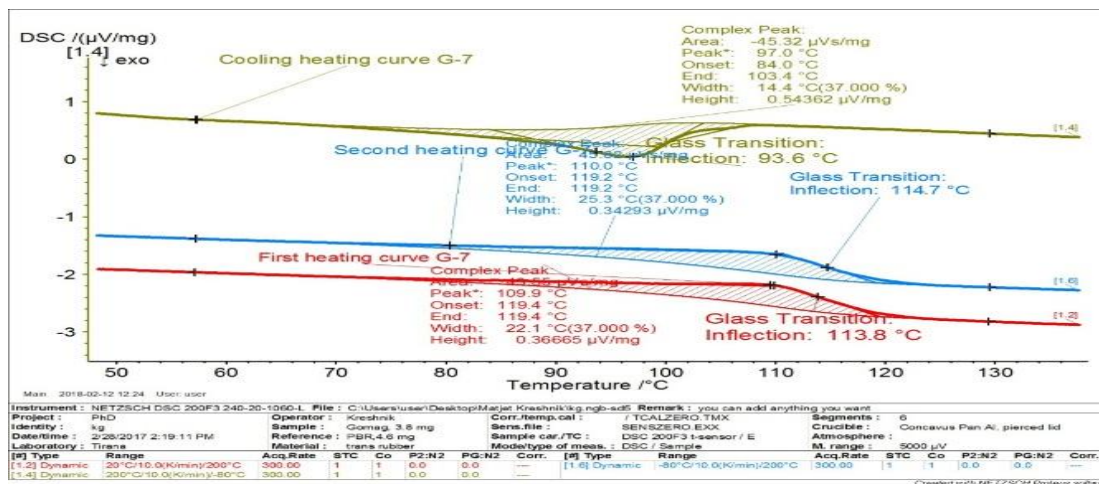


Figura 6.17: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-7.

Temperatura e kalimit qelqor është temperatura në të cilën një grimca gomoze ose fusha amorfë e një termoplastike gjysmë kristalorë kalon nga një gjendje qelqi në një gjendje gome, gjatë ngrohjes.

Në Tg, lëvizshmëria e segmenteve të zinxhirit është modifikuar, dhe një ndryshim i ngjashëm me hapin ndodh në madhësinë e nxehtësisë specifike (C_p) dhe pronave të tjera, siç janë koeficienti i zgjerimit termik, indeksi i refraksionit dhe vetitë mekanike.

Tg varet nga morfologjia e grimcave gomoze, e cila ndikohet nga kushtet e përpunimit dhe historia termike e sajë. Për këtë arsye, Tg përcaktohet në ngrohjen e dytë. Tranzicioni në Tg është një relaksim dhe jo një tranzicion fazor, dhe ndodh në një interval të caktuar, të quajtur gamë e kalimit qelqor. Siç vihet re edhe në Figurë 4 tregon një tranzicion tipik të kalimit qelqor.

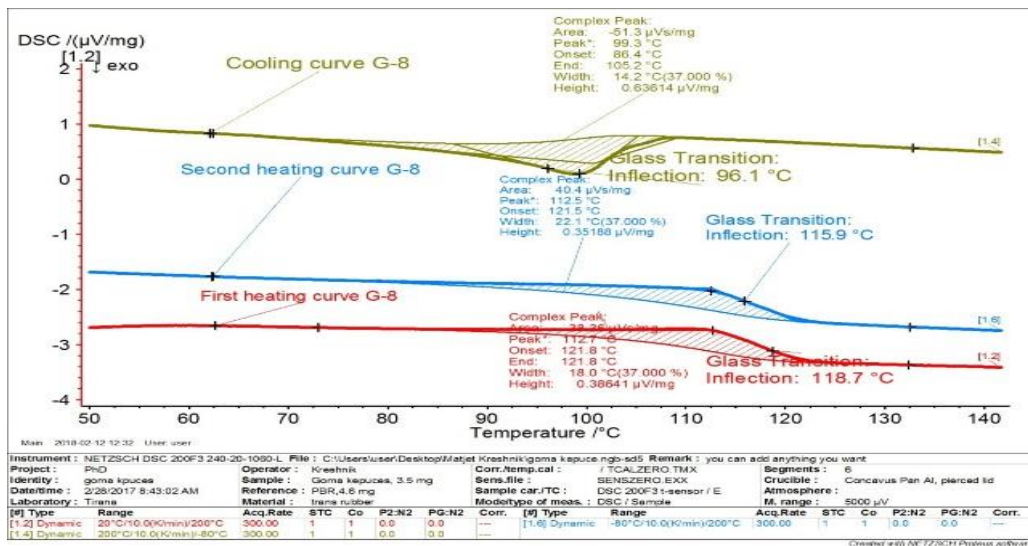


Figura 6.18: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-8.

Karakteristikat e shkrijes së gomave të testuara, për ngrohjen e parë dhe të dytë, tregojnë vlera të ndryshme, siç pritej. Sidoqoftë, për shembullin e të gjithë mostrave të analizuar, kapaciteti i nxehtësisë është pothuajse në të njëjtën vlerë (shiko tab. 6.17 dhe fig. 6.18).

Interesante është fakti që të njëjtët kampione tregojnë vlera më të larta të nxehtësisë së dytë të shkrijes, kjo mund të interpretohet si rezultat i ri- kristalizimi i produktit. Sa i përket rezultateve të kthesave të ftohjes për të gjitha mostrat ka një ndryshim, midis mostrave, veçanërisht për mostrat G-3, G-5 dhe G-8.

Teknika është shumë e dobishme për analizën e proceseve të tilla si degradimi oksidativ, dekompozimi pirolitik dhe volatilizimi dhe për vlerësimin e parametrave kinetikë të përfshirë në këto procese.

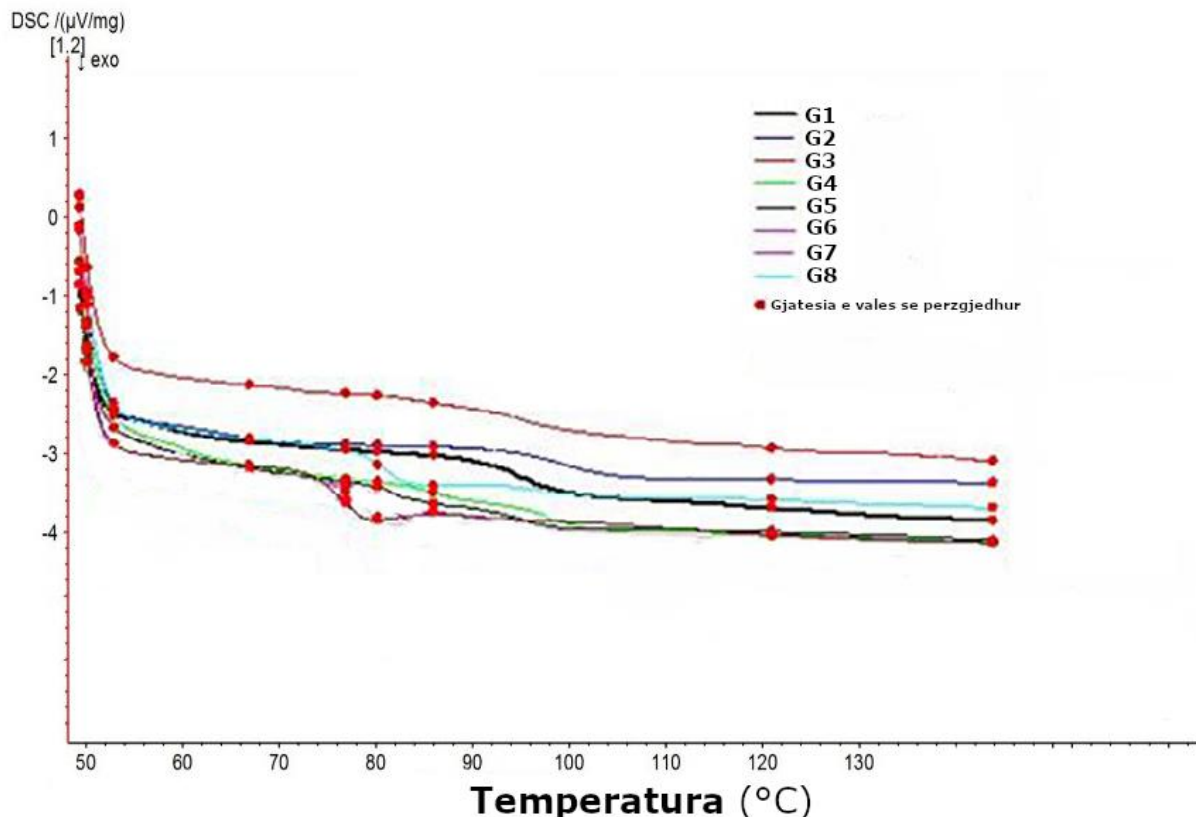


Figura 6.19: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin G-8.

Në derivativ TG (DTG) shkalla e analizës së të dhënave për humbjen e peshës është komplotuar kundër temperaturës ose kohës. Në një TGA dinamike, temperatura që korrespondon me kulmin e humbjes së peshës së derivatit të një gome varet nga shkalla e skanimit të temperaturës, mesatarja e mjedisit, përbërja dhe historia termike. Një rritje në shkallën e ngrohjes zhvendos kulmin e DTG në një temperaturë më të lartë.

Nën azot goma degradon termikisht, por në ajër ose oksigjen degradimi është termo-oksidues në natyrë. Prania e mbushësit, agjentit vullkanizues dhe antioksidantit gjithashtu ndikojnë në degradimin termik të gomës. Prania e mbushësit, agjentit vullkanizues dhe antioksidantit gjithashtu ndikojnë në degradimin termik të gomës. Thermogramet përfaqësuese TGA të një çamçakëzi dhe vulcanizat SBR të mbushura me të zeza të karbonit tregohen në Figurat 6.13. dhe 6.14., përkatësisht.

Nga analiza termike e gomave marrim të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike dhe kimike të cilat varen nga proceset endo ose ekzotermike si dhe ndryshimin e kapacitetit termik. Përsa i përket interpretimit cilësor, nga termografet e mëspërme konkludojmë, se nga riciklimi materiali nuk pëson ndryshime strukturore ruhen vetitë termoplastike. Kurse, nga pikëpamja sasiore vihet re se përqindja e kristalinitetit është e varur nga permbajtja e aditivët që janë përdorur si mbushes, sasia e kristalinitetit në gomat e ricikluar mund të jete e krahasueshme me vlerat në literaturë 40% në gomat e ricikluara.

Tabela 6.1: Karakteristikat DSC të mostrave të testuara

Gomat	Ngrohja e Parë			Ngrohja e Dytë			Ftohja		
	Area (μVs/mg)	Tpeak (°C)	Tg (°C)	Area (μVs/mg)	Tpeak (°C)	Tg (°C)	Area (μVs/mg)	Tpeak (°C)	Tg (°C)
G-1	39.07	118.4	122.5	20.22	119.7	121.6	-40.67	105.8	100.8
G-2	19.47	117.3	121.8	11.2	118.4	120.8	-40.8	103.9	89.8
G-3	31.9	114.9	120.5	20.69	115.7	120.5	-29.17	101.6	97.2
G-4	39.69	130	118.3	40.2	113.4	119.5	-43.5	100.2	96.8
G-5	21.83	112.4	116.6	11.95	113.3	115	-57.24	98.6	95.4
G-6	26.96	110.8	113	35.26	111.1	114	-50.44	97.9	94.8
G-7	43.55	109.9	113.8	45	110	114.7	-45.32	97	93.6
G-8	38.36	112.7	118.7	40.4	112.5	115.9	-51.3	99.3	96.1

Nga analizat e segmentit, të ngrohjes së parë, është e mundur të gjesh tranzicionin e kalimit qelqor Tg, temperaturën e shkrirjes dhe të llogaritet qarkullimi i përgjithshëm i nxehtësisë i shkrirjes. Për një pamje më të mirë, rezultatet përmbledhen në tabelën 6.1.

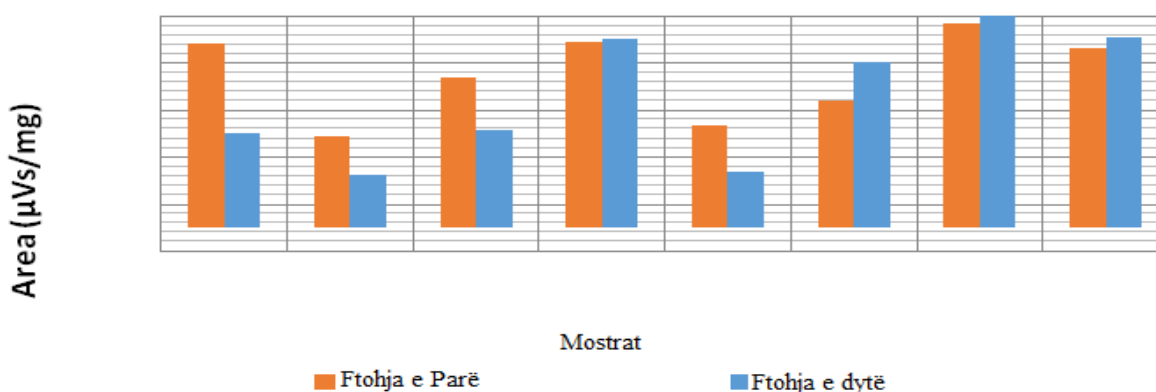


Figura 6.20: Grafiku paraqet krahasimet ndërmjet ciklit të ngrohjes parë dhe të dytë, për të gjitha mostrat e gomave

Nga spektri vërehet se vlerat e dyta të ngrohjes janë më të larta se vlera e parë e nxehtësisë, kjo mund të jetë e lidhur me ristrukturimin / rikristalizimin e përbërësve të gomave. Ky punim ka për qëllim të hetojë strukturën dhe përbërësin e gomave të riciklueshme, të përdorura në terren / bar artificial si materiale mbushëse.

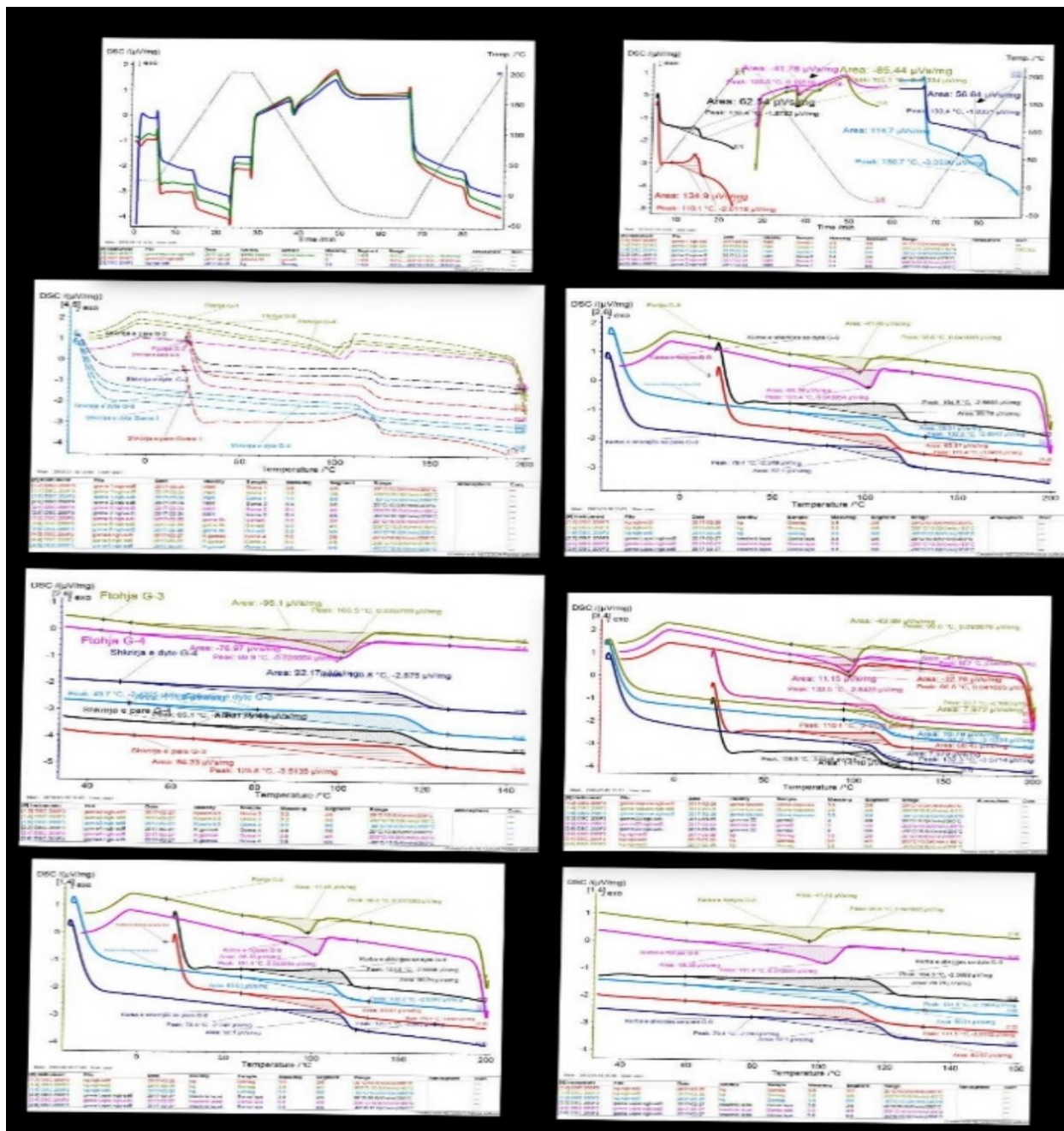


Figura 6.21: Lakoret DSC të ngrohjes dhe ftohjes së parë, të dytë, për shembullin e të gjitha gomave te analizuar.

Duke analizuar spektrat e pranuar ishte e mundur të shiheshin ndryshimet midis mostrave pasi ato tregojnë vlera të ndryshme të kapacitetit të nxehtësisë. Siç tregohet edhe nga fig 6.19 dhe shembujt G-4 dhe G-7 tregojnë pothuajse të njëjtat vlera të kapacitetit të nxehtësisë për ngrohjen e parë dhe për ngrohjen e dytë, ndryshe nga mostrat e tjera, pra për shkak të faktit se nuk ka ndonjë ndryshim në historinë termike. Shembujt G-6 dhe G-8 tregojnë vlera më të larta të kapacitetit të nxehtësisë në ngrohjen e dytë në krahasim me ngrohjen e parë.

Kjo mund të shpjegohet me praninë e aditivëve të ndryshëm që mund të ri-kristalizohen,

megjithatë kjo ka nevojë për një analizë më të detajuar e cila është në hulumtimit me metodën SEM-EDS.

6.1.3. Investigimi morfologjik i Grimcave gomoze me metodën e mikroskopisë Elektronike me Skanim të pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë SEM-EDX

Stadi i tretë i hulumtimit, është studimi morfologjik i sipërfaqes së materialeve të grimcave gomoze. Ku kemi përdorur metodën e mikroskopisë elektronike me skanim SEM. Ky punim synon të hulumtojë strukturën dhe kiminë e grimcave gomoze sintetike të rrotave të ricikluara. Punimi përfshin përshkrimin e strukturës mikrografike të gomave, ndarjen e fazave përbërëse dhe përcaktimin e elementeve kimike të shtesave të përdorura.

Nga imazhet SEM me rezolucion të lartë u përfatuan ose me mënyrën e elektronit sekondar (MSE) për topografi ose me mënyrën e elektroneve të kthyera (MEK) për të zbuluar ndryshimet e mundshme të përbërjes. MSE është e pajisur me sistem mikroanalize me rreze X (SShE e instrumenteve Oxford). SEM do të thotë “Spektrometria Shpërhapëse e Energjisë” dhe bazohet në rrezet X të lëshuara nga një kampion gjatë rrezatimit të elektroneve. Me këtë instrument të analizës kimike, mund të kryhen analiza cilësore dhe sasiore. Në rastin tonë vetëm analizat cilësore janë pasqyruar, pasi në material janë përfshirë shtesa dhe nuk mund të shmangen rezultatet e përziera.

Kampionët e gomës u analizuan në formën e tyre fillestare ashtu siç u morën nga fushat e futbollit në Shqipëri. Pas kryerjes së analizave me MSE për të shtatë kampionët, u përftua një spektër si ai i paraqitur në figurë. Për pasojë, analizat kimike të përfutuara janë treguar në formën e spektrit.

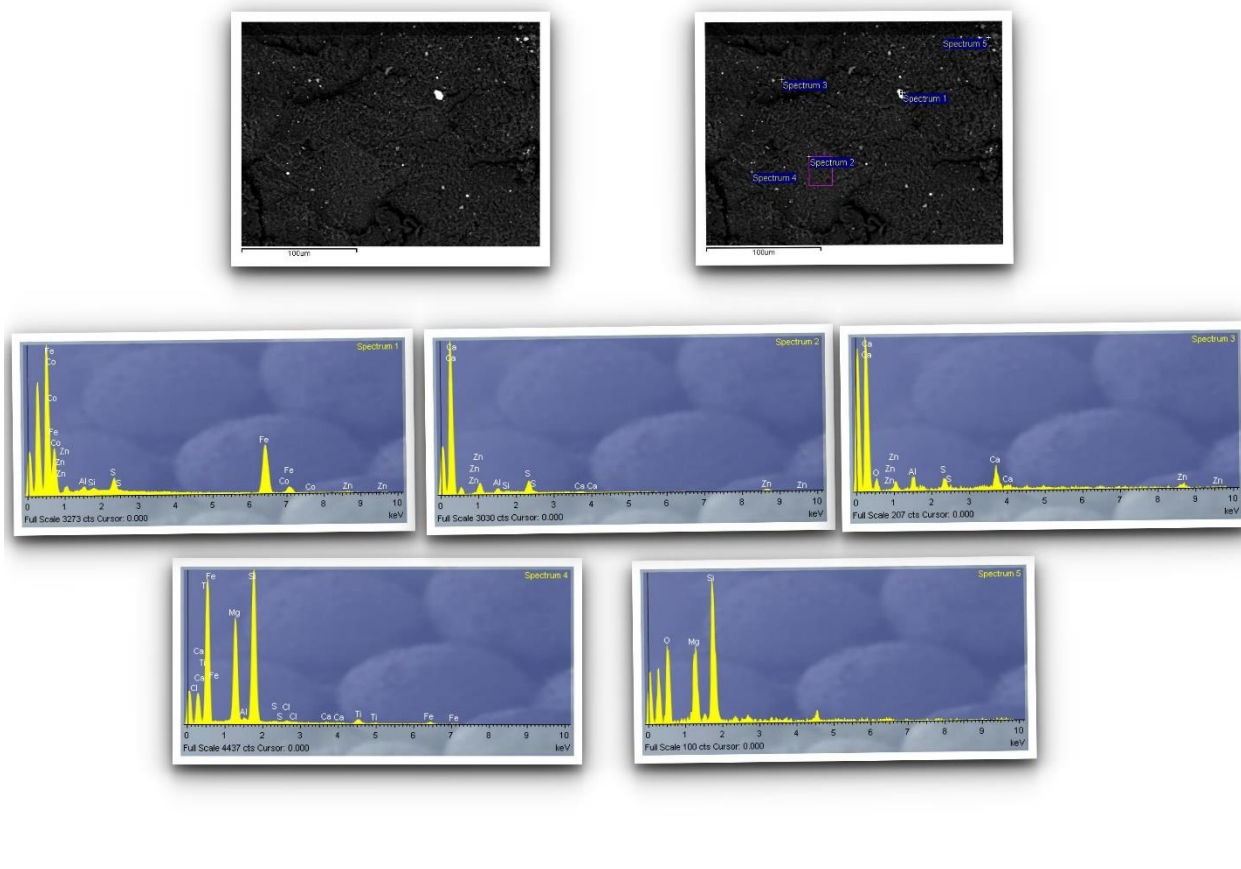


Figura. 6.22: (majtas) Mikrografë të grimcave të para të gomës ku është fokusuar zona me interes, (djathtas) spektri i rrezeve X i gomës.

Në Figura 6.22, deformimet me dritë më të zbehtë vihen re lehtësisht në imazhin e ER të sipërfaqes së grimcës. Këto deformime na tregojnë praninë e elementeve të huaja në matricën e gomës. Analiza kimike e një numri deformimesh të tilla tregon praninë e sasive të vogla të elementeve të tjera si: zink, silic, potas, magnes hekur dhe sqfur. Oksidi i zinkut bashkë me acidin stearik luajnë rol të rëndësishëm në kiminë e vullkanizimit dhe quhen aktivizues. Këto përbërës bashkëveprojnë me njëri-tjetrin dhe me përshpejtuesit për të formuar përbërës zinku të sulfuruar i cili është çelësi i ndërmjetëm në shtimin e sqfurit në elastomerin dien dhe ndërtimin e lidhjeve sulfurore.

Mbushësat përforcues të përdorur në gomë me grimca me formë dhe madhësi të ngjashme, janë silica të ndarë imtësisht. Oksidi i magnezit është i nevojshëm për t'i dhënë rezistencë gjatë vullkanizimit, i përzier me oksidin e zinkut.

Magnesia përfshihet në formulim për të vepruar si kërkues i atomit të klorinës. Oksidet e hekurit janë mbushës aktivë të cilët përmirësojnë vetitë mekanike dhe magnetike të elastomereve. Silikatet e aluminit janë mbushës përforcues të mirë, ato krijojnë vullkanizim relativisht më të fortë

se mbushësat e tjerë, si silikatet e kalciumit.

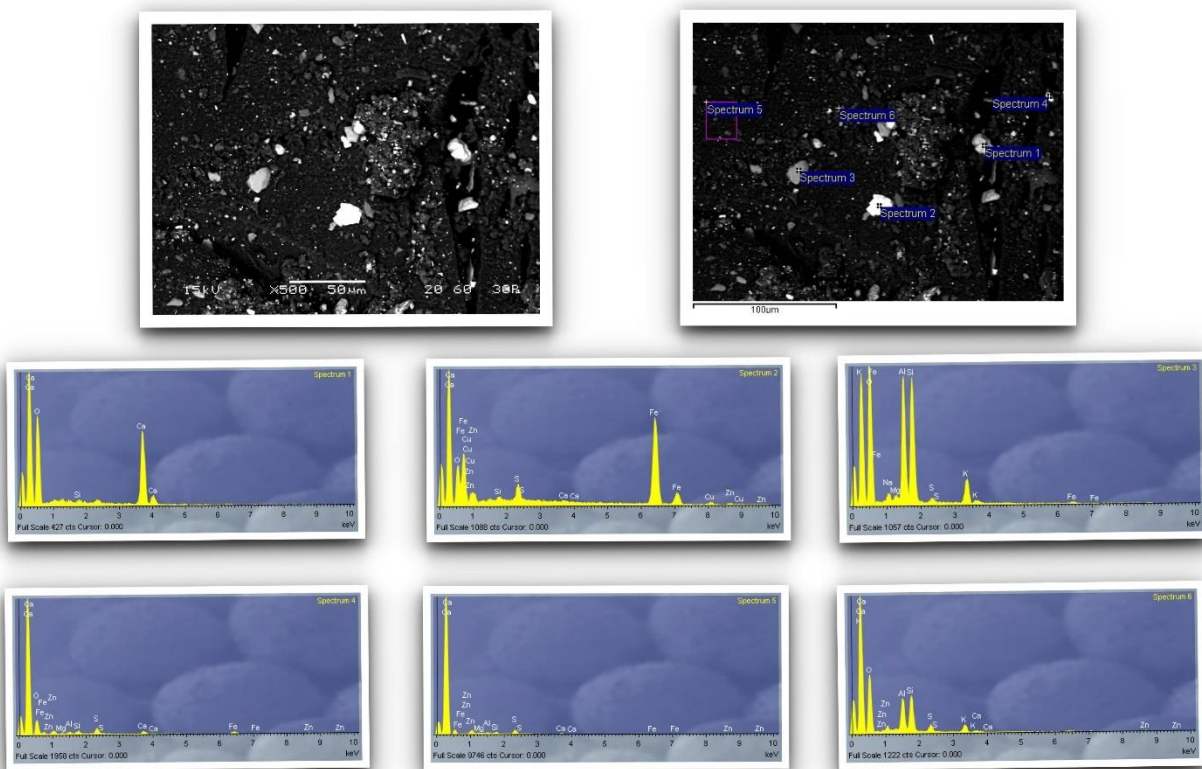


Figura. 6.23: (majtas) Mikrografi I grimcës së dytë të gomës dhe, (djathtas) spektri i rrezeve X të gomës dytësore.

Në figurën 6.23, imazhi i treguar paraqet praninë e shumë elementeve të huaj brenda matricës së grimcës dytësore të gomës. Analiza kimike e shumë deformimeve të tilla tregon cilësitë e elementeve kimike si silic, alumin, potas, hekur, magnes dhe sqfur. Prania e oksigjenit tregon se shtesat futen si okside metalike. Oksidet e titanit dhe të hekurit përdoren në shumë procese si pigmente. Mikrovrimat dhe mikrogrumbullimet janë gjithashtu të pranishme në këtë kampion.

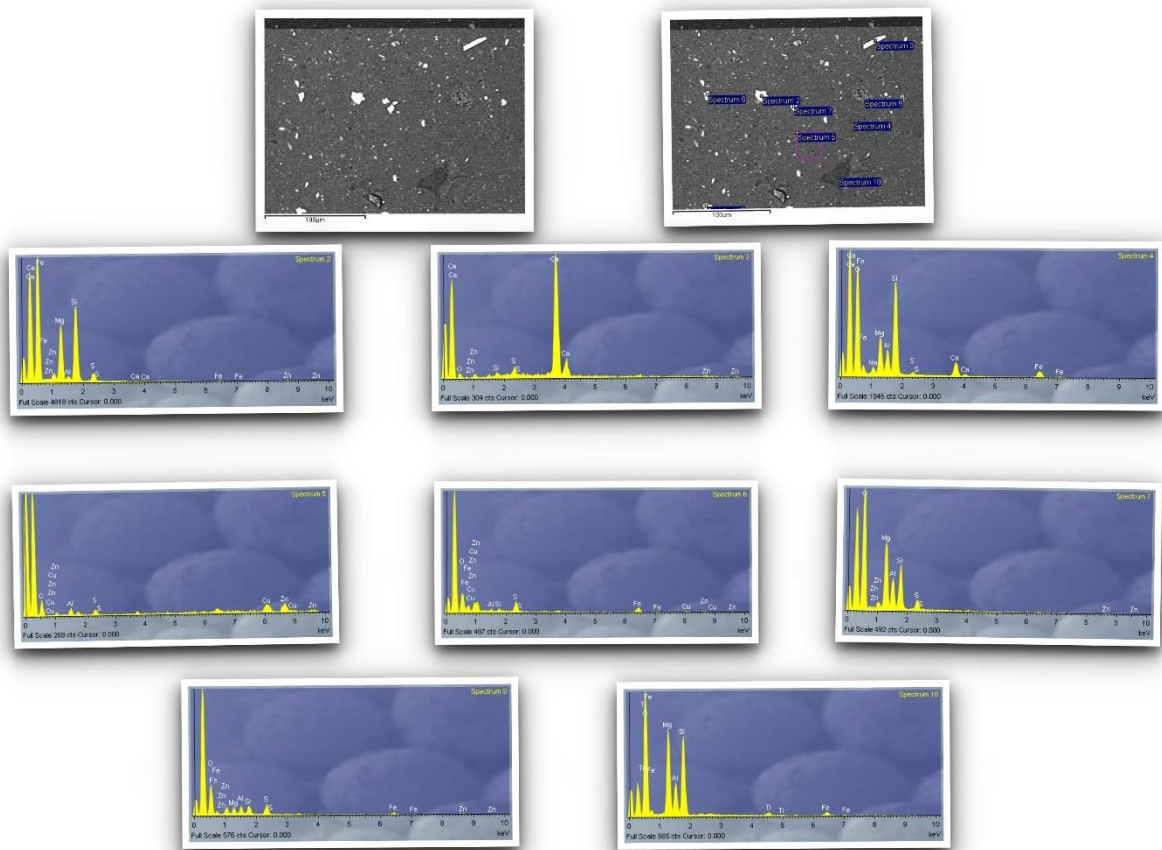


Figura. 6.24: (majtas) Mikrografë të grimcës së tretë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X i gomës së tretë.

Imazhi i përfutur nga SEM i grimcës së gomës së tretë është pasqyruar në figurën 4. Siç mund të shohim nga spektri i rrezeve X, mund të identifikojmë kalciumin, zincun, bakrin, squfurin, hekurin dhe oksigjenin. Oksidi i kalciumit përdoret në disë formulime elastomeresh pasi vepron si shpërbërës (ai thith dhe shpërbën H₂O) dhe për pasojë redukton rrezikun e porozitetit në produktin përfundimtar.

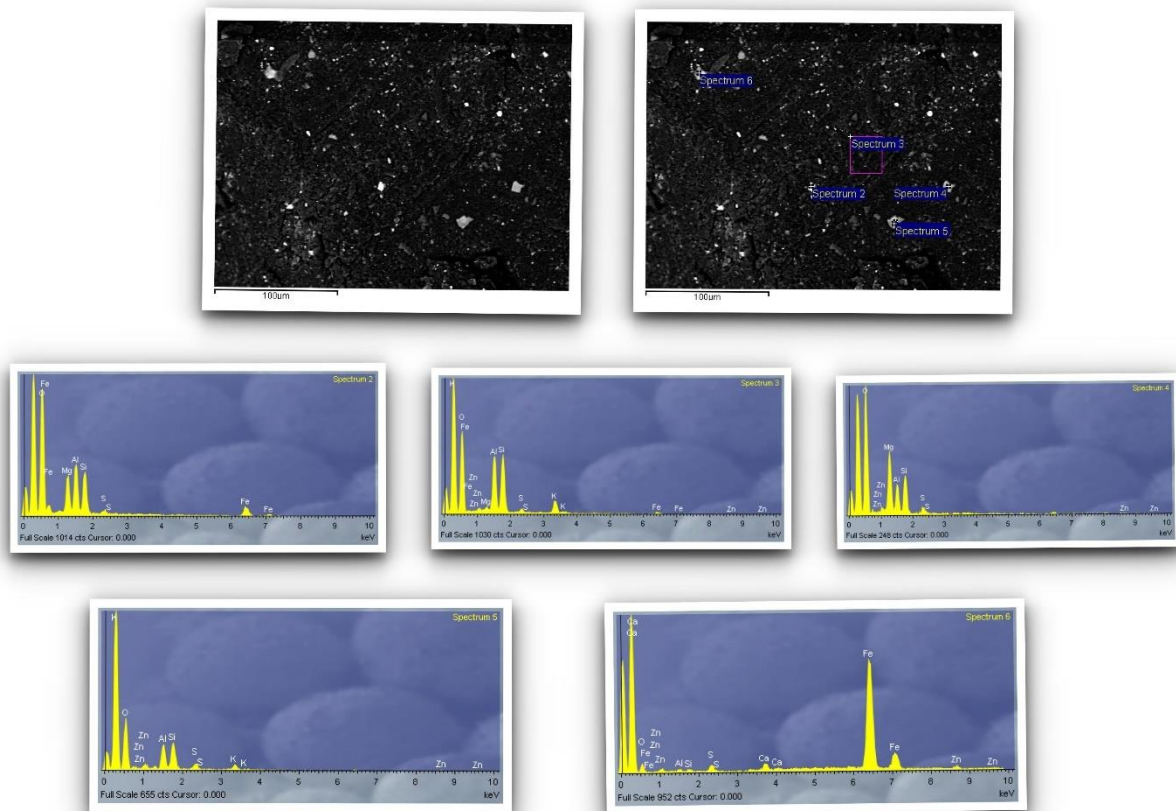


Figura. 6.25: (majtas) Mikrografë të grimcës së kartërt të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.

Imazhi i përfutur nga SEMM i figurës 6.25 tregon përhapjen e shtesave në grimcën e katërt të gomës si silic, alumin, zink, magnes, kalcium dhe potasm. Prania e këtyre elementeve është kryesisht si pasojë e përdorimit të mbushësve mineral si talku i mikës, të cilët janë përdorur si lubrifikues dhe agjentë anti pluhur. Gjithashtu shohim disa mikrodefekte në mikrostrukturën e gomës.

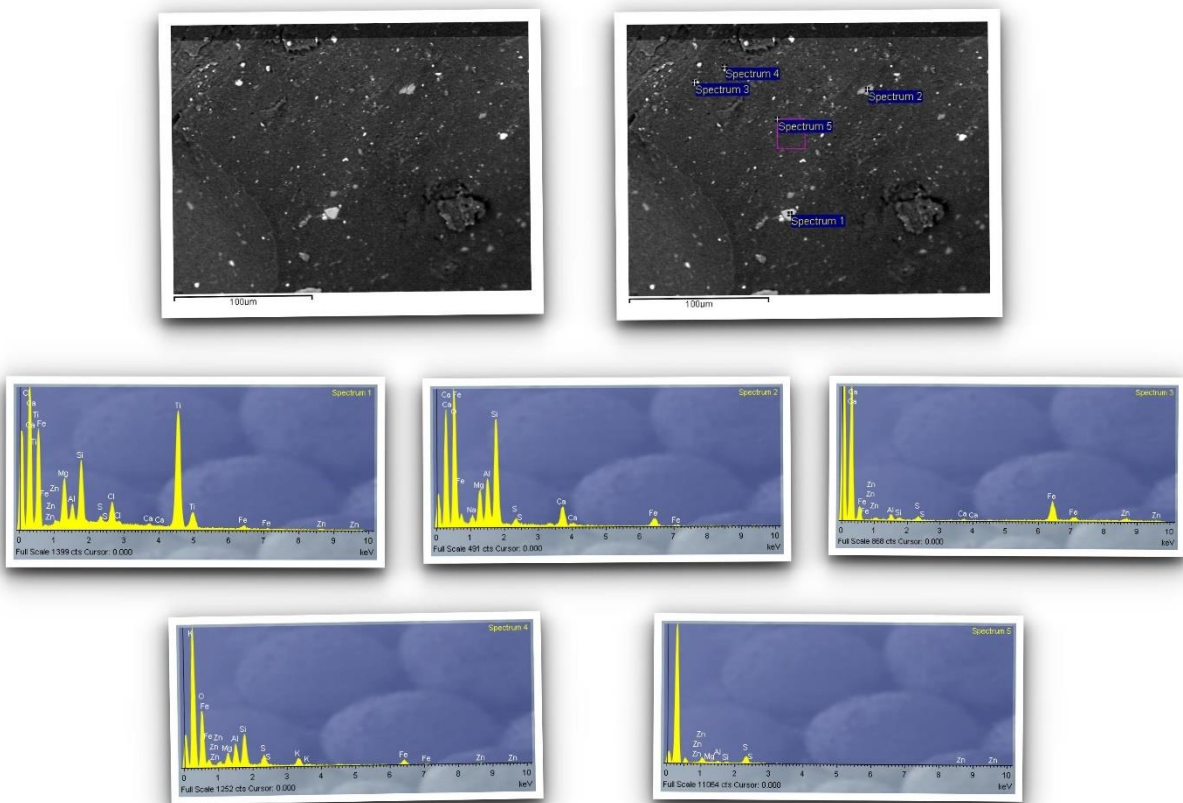


Figura. 6.26: (majtas) Mikrografë të grimcë së pestë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X.

Imazhi i përfutur nga SEM i figurës 6.26 tregon shpërhapjen e shtesave në grimcën e pestë të gomës si silic, alumin, zink, magnes, oxid dhe potas.

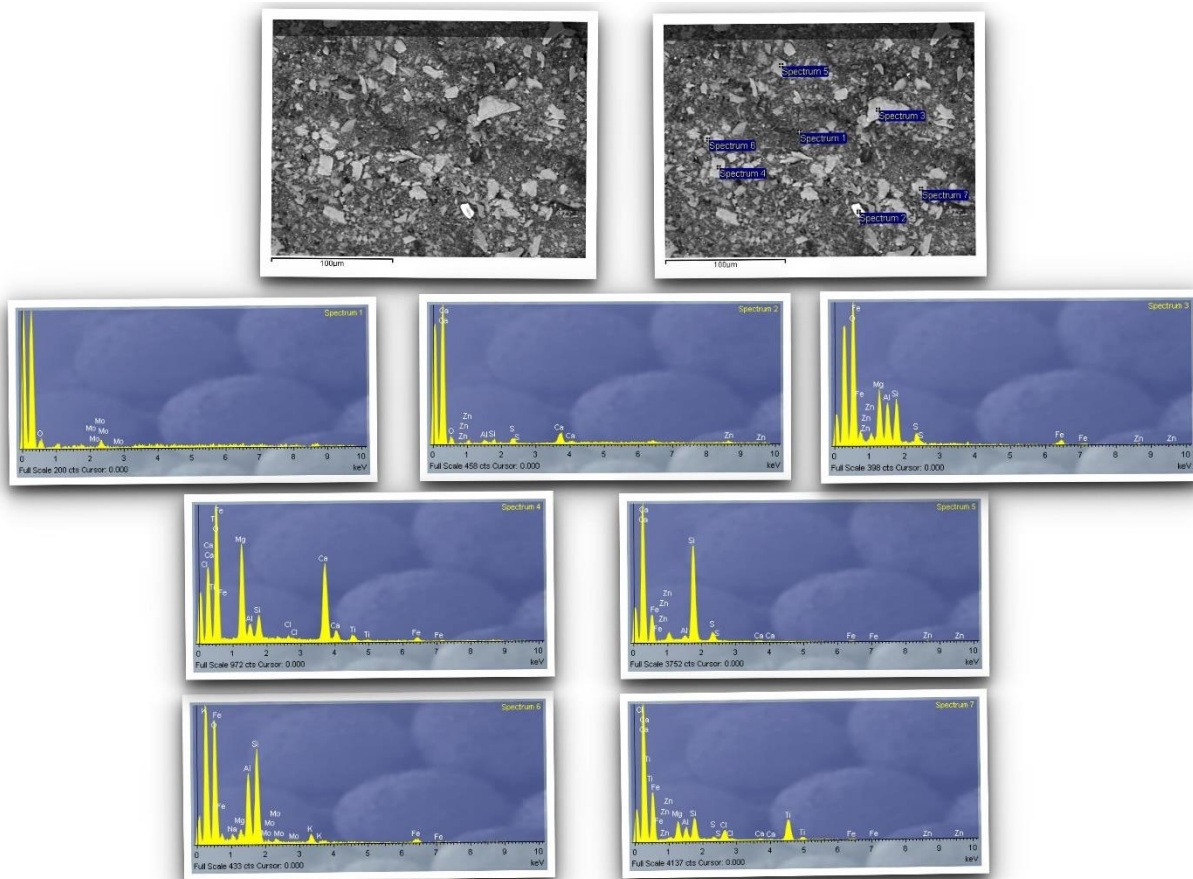


Figura. 6.27: (majtas) Mikrografë të grimcë së gjashtë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X

Imazhi i përfutur nga SEM i figurës 6.27 tregon shpërhapjen e shtesave në grimcën e pestë të gomës si silic, alumin, zink, magnes, oxid dhe potas. Në këtë rast prania e klorinës mund ta përcaktojë gomën sit ë klorinuar. Goma e klorinuar është një lloj rreshire termoplastike në formë pluhuri me fortësi të lartë. Konsiderohet si rrëshirë miqësore me mjedisin.

Më ngjitshmëri perfekte, mund të përdoret për kimikate dhe abrazive. Për shkak të përmbajtjes së lartë të klorinës, është e padjegëshme dhe kështu përdoret për prodhimin e bojërave kundër zjarrit. Filmat e saj shfaqin rezistencë të shkelqyer nga elementeve gërryes.

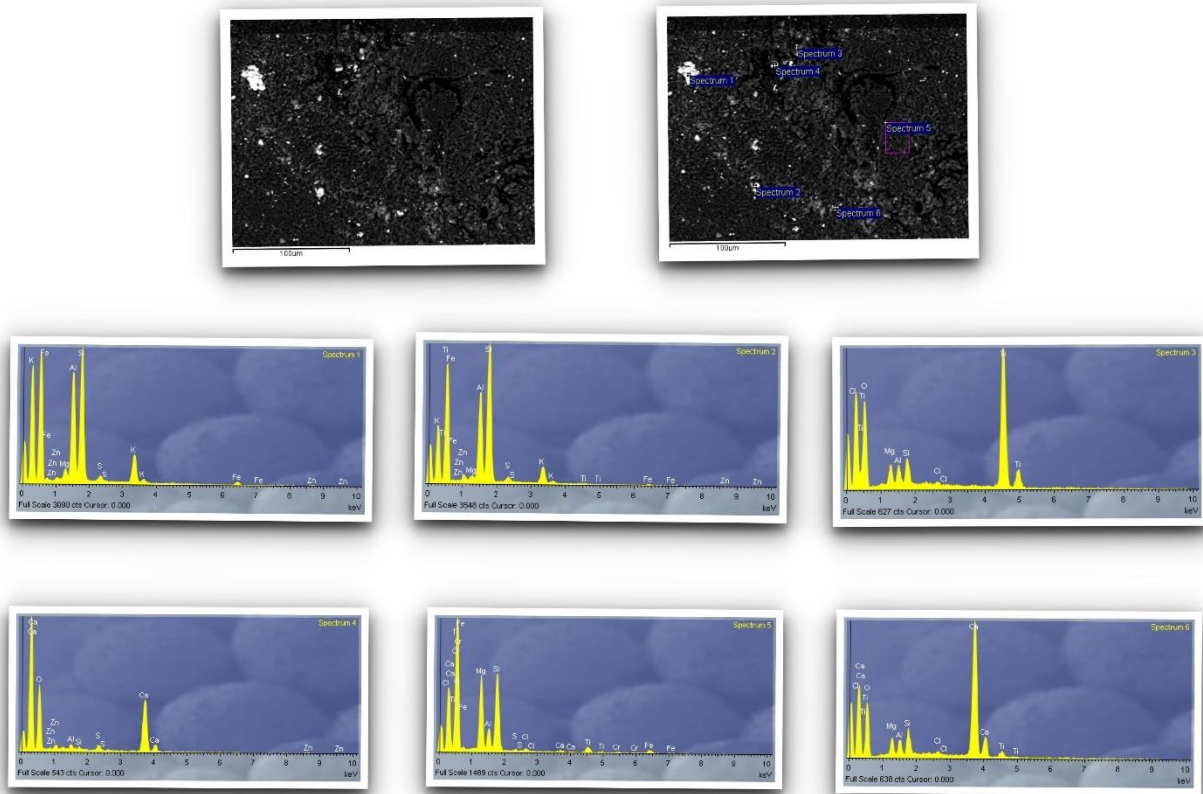


Figura. 6.28: (majtas) Mikrografë të grimcë së shtatë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X

Imazhi i përftuar nga SEM i figurës 6.28 tregon shpërhapjen e shtesave në grimcën e pestë të gomës si silic, alumin, zink, magnes, oxid, potas dhe sasi të vogla elementesh të tjera.

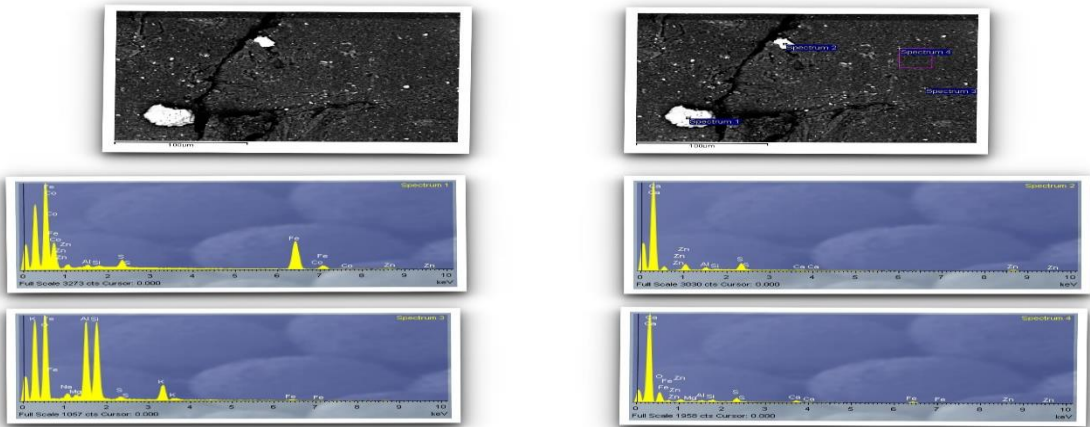


Figura. 6.29: (majtas) Mikrografë të grimcë së shtatë të gomës dhe (djathtas) spektri i rrezeve X

Pas kryerjes së analizave SEM për të gjitha mostrat është marrë një spektër, siç tregojnë një figurë. Si pasojë, analizat kimike të dhëna tregohen në formën e spektrave. Në figurën 6.29,

njollat me një ngjyrë më të lehtë vërehen lehtësisht në imazhin BSE në sipërfaqe të thërmijës. Këto njolla dëshmojnë praninë e elementeve të huaj në matricën e gomës. Analizat kimike mbi një numër të njollave të tilla zbulojnë sasi të vogla të elementëve të tjerë, siç është zinku, silikoni, kaliumi, magnezi, hekuri dhe sqfuri.

Oksidi i zinkut, së bashku me acidin stearik, luan një rol të rëndësishëm në kiminë e vulcanization, të quajtur aktivizues. Llogaritjet e tyre kohore reagojnë së bashku dhe me përshpejtuesit për të formuar një kompleks të sqfurit të zinkut, i cili nga ana tjetër është ndërmjetësi kryesor në shtimin e sqfurit në një elastomer diene dhe krijimin e ndërlihdjeve të sqfurit. Në tabelën e mëposhtme tregohet përbërjet kimike të analizës së gomave. Nga ky rezultat del se të gjitha mostrat e analizuar janë goma të ricikluar nga gomat makinash, biçikletash.

Tabela 6.2: Përbërjet kimike të analizës së gomës

Elementët	Pesha në%	Atomike%
Cao	2.75	4.37
Sio2	6.32	9.05
Al2O3	3.65	5.03
Fe2O3	48.75	58.76
MgO	2.75	4.37
SO3	6.32	9.05
K2O	3.65	5.03
Zn K	38.53	22.78

Kapitulli VII

VALIDIMI I METODAVE TË INDETIVIKIMIT TE GOMAVE TË RICIKLUARA

7.1 Hyrje

Për të siguruar një konformitet thelbësor dhe jo formal në standardizimin e metodave të përdorura në analizën e të dhënave, të marra lidhur nga investigimin e strukturave të grimcave gomoze të ricikluara, nëpërmjet pajisjes FT-IR me ATR, DSC, SEM-EDX. Por këto analiza nuk mund të japin një tablo të saktë të kësaj performance, nëse kjo metodat trajtohen si metodë e vetme dhe nuk krahasohet me të dhëna të marra nga metoda të tjera egzistuese, të cilat janë të standardizuara ose çertifikuara nga trupat përkatëse ose shoqatat e akredituara për këtë qëllim. Panvarësisht të gjitha matjeve të realizuara, grafikëve të ndërtuar dhe rezultateve të përfituara dhe të renditura në kapitullin e mësipërm, përsëri mbetet e paplotë puna e kryer, nëse nuk bëhet një vlerësim i saktë i metodës. Vlerësimi i metodës bëhet në mënyrë që të përcaktohet vlefshmëria dhe të bëhet sanksionimi i kësaj metode testuese, për ta bërë atë të përdorshme nga trupa të ndryshëm testues. Vlerësimi i përdorur për “vlefshmërinë e metodës” në Standardin ISO 8402 [101] është: konfirmimi nëpërmjet ekzaminimit, kontrollit të pajisjeve me dëshmi reale objektive, kërkesat e veçanta për një përdorim me qëllim të caktuar. Metodatat testuese, normalisht zhvillohen për një gamë të synuar aplikimi. Referenca ndaj kërkesave të veçanta në shumë raste duhet të interpretohet në mënyrë fleksibël, pasi kërkesat mund të jenë të natyrës së përgjithshme [102]. Metodatat testuese mund të jenë të sakta, ose të shoqëruara me një jo konformitet të madh në zbatimin e tyre. Vlefshmëria e tyre, bëhet në këtë kontekst, për të treguar se metoda është e përshtatshme për qëllimin e saj të synuar. Përshtatshmëria për qëllimin përfshin një vlerësim dhe balancim të mundësive teknologjike, rreziqeve dhe kostove.

7.2 Parimet që përdoren në vlefshmërinë e metodës

Proçesi i vlefshmërisë bëhet në vlerësimin e përfaqësimit, përsëritshmërisë dhe riprodhueshmërisë së metodës së testimit [102÷105]. Në procesin e vlefshmërisë së metodës, qëllimi është sigurimi se metodatat e testimit janë mjaftueshëm të mira në lidhje me përfaqësueshmërinë, riprodhueshmërinë dhe përsëritshmërinë.

Përpjekje që shpenzohen për validimin, vendoset rast pas rasti. Në raste ku përfshihen vlera të mëdha ekonomike, si dhe çështje të konsiderueshme shëndetësore, sigurie dhe mjedisore, duhet kushtuar më shumë rëndësi vlefshmërisë së metodave të testimit. Duhet të merret parasysh frekuenca e përdorimit të metodës së testimit kur përcaktohet shkalla e vlefshmërisë. Pasojat e rezultateve të gabuara janë sigurisht më të mëdha për metodatat në përdorim të gjerë, sesa për metodatat e testimit të përdorura herë pas here [103÷105]. Vlefshmëria e metodave të testimit mbulon në një masë të madhe pasigurinë, përsëritshmërinë dhe riprodhueshmërinë e metodës së testimit [104]. Ndërkohë që faktorët që ndikojnë në rezultatet dhe kontribuojnë më së shumti në pasigurinë, ndryshojnë nga një sektor teknik në tjetrin, ose edhe nga një metodë testimi në tjetrën,

nuk mund të jepet një zgjidhje universal [105]. Metodatat e standardizuara duhet të konsiderohen të vlefshme për gamën e tyre të synuar, si edhe mjaftueshëmrisht të mira për këtë qëllim, edhe pse përsëritshmëria dhe riprodhueshmëria e tyre nuk njihen në detaje. Laboratori testues ose kalibruar duhet të kontrollojë se ato e zbatojnë metodën si duhet. Për metodatat e testimit jo të standardizuara, varet nga laboratorët e testimit të përcaktojnë se sa larg shkojnë në përcaktimin e nivelit të përsëritshmërisë dhe riprodhueshmërisë [105]

Për të zhvilluar një metodë testimi ose kalibrimi, kërkohen njohuri të përshtatshme për përdorimin praktik të rezultateve të testimit dhe të kushteve reale të punës të objektit të testimit [2,6]. Duke vlerësuar njohuri të tilla, mund të identifikohen vetitë "përfaqësuese" që do të përcaktohen nga testimi. Tri kategorit kryesore të faktorëve që ndikojnë në rezultatet e testimit janë si më poshtë:

Faktorët teknikë

- ❖ marrja e mostrave
- ❖ homogjeniteti
- ❖ metoda e testimit
- ❖ paisja

Faktorët njerëzorë

Faktorët mjedisorë

- ❖ mjedisi i testimit

Me faktorët teknikë kemi të bëjmë me karakteristika konstruktive dhe funksionale të testimit dhe pajisjeve matëse, si dhe me procedurat e tjera teknike të përfshira në testim (p.sh. marrja e mostrave, përgatitja e mostrave).

Me faktorët njerëzorë kemi të bëjmë me aftësinë e stafit dhe mund të kontrollohen nëpërmjet:

- ❖ arsimimit / njohurive themelore
- ❖ në trajnime / përvojën praktike.

Me faktorët mjedisorë kemi të bëjmë me mjedisin ku kryhet testimi. Ndër të tjera, efekti i parametrave të mëposhtëm duhet të vlerësohet dhe kontrollohet siç duhet:

- ❖ kushtet atmosferike (temperatura, presioni, lagështia)
- ❖ ndotja / kontaminimi
- ❖ karakteristika të tjera mjedisore

Efekti i parametrave të mësipërm duhet të përshkruhet në metodën e testimit ose duhet të bëhet referimi në dokumentet e tjera të aplikueshme [102]. Për metoda të reja testimi ky informacion shpesh nuk është i disponueshëm. Në disa raste baza e të dhënave për vlefshmërinë e metodave është i madh, duhet të zbatohen metodatat statistikore. Vlefshmëria si proces duhet marrë në konsideratë pasigurinë e pritur ose të kërkuar, të rezultateve të testimit dhe përdorimit të tyre të synuar. Procesi i vlefshmërisë varet gjithashtu nga maturimi i metodës së testimit dhe prevalenca e përdorimit të saj. Nga ky faktor mund të dallojmë nënkategoritë e mëposhtme:

- ❖ metoda të reja
- ❖ metoda të përdorura nga disa laboratorë
- ❖ modifikimi i metodave të vendosura

- ❖ metoda të standardizuara.

Metodat e reja zhvillohen së pari në një laborator të vetëm, në bazë të një kërkesë të veçantë nga një klient, ose nga nevojat e krijuara në laborator. Qëllimi i vlefshmërisë së metodave të testimit duhet të jetë gjithmonë për të demonstruar se metoda është e përshtatshme për qëllimin e synuar, dhe se rezultatet kanë një pasiguri të pranueshme [102]. Të rëndësishme janë rregullat e vlefshmërisë së metodave të testimit, për të mos penguar zhvillimin natyror teknologjik. Në rast se një numër i caktuar i laboratorëve punojnë në të njëjtën zonë, mund të organizohet bashkëpunimi dhe krahasimet ndërlaboratorike. Koordinimi i aktiviteteve të tilla kosto financiare ekstra ekonomike. Vlefshmëria kërkohet për qëllime të standardizimit të metodave testuese. Puna e vojshe për realizimi e sajë, përfshin testimin e zotësisë, përcaktimin e faktorëve që ndikojnë në pasigurinë, gamën e matjeve etj. Vlefshmëria e metodave të testimit konsiston në dy stade të ndërlidhur:

- ❖ përshtatshmëria e testit për zgjidhjen e problemit (nevojat e konsumatorëve)
- ❖ demonstrimin e aftësisë teknike të metodës së testimit brenda intervalit të testimit të specifikuar

Përshtatshmëria e metodës së testimi është në shumë raste një atribut që has vështirë të përcaktohet, veçanërisht për testimet që lidhen me pranimin e produktit. Metodat e testimit duhet të jenë të tilla, që rezultatet e arritura, të korrelojnë me karakteristikat e performancës dhe përvojën operacionale të produktit.

7.3 Vlefshmëria

Vlefshmëria e metodës bazohet në përdorimin e kombinuar të procedurave të testimit. Vlefshmëria e përdorur mund të jetë "e drejtpërdrejtë" ose "krahasuese". Mund të ndiqen procedura të ndryshme për vlefshmërinë, efektivitetin dhe zbatueshmërinë e tyre, në varësi të llojit të testit të shqyrtuar. Ato mund të karakterizohen si "shkencore" ose "krahasuese":

✚ Pikëpamja shkencore

Nga pikëpamja shkencore, vlerësimi i përsëritshmërisë dhe riprodhueshmërisë së metodës kryhet duke iu referuar elementeve dhe karakteristikave të ndryshme. Testet duhet të përshkruajnë përfaqësimin e vetive të zgjedhura dhe pasigurinë që lidhet me to. Kjo bazohet në informacionin e botuar në literaturën shkencore dhe teknike, ose në hetimet "ad-hoc", të kryera nga laboratorit që zhvillon metodën. Laboratorit duhet të demonstrojë që faktorët ndikues (teknik, njerëzor, mjedisor) janë analizuar, dhe se ato janë nën kontroll brenda pasigurisë që lidhet me metodën [102]

✚ Pikëpamja krahasuese

Metoda e testimit vlerësohet duke krahasuar rezultatet e tyre me ato të fituara me anë të një metode tjetër testimi të vërtetuar, e cila është zhvilluar për të njëjtat qëllime. Nëse në raste kur kjo nuk është e mundur, karakteristikat e performancës së metodës mund të vlerësohen përmes krahasimeve ndërlaboratorike. Metoda është "e vlefshme" kur rezultatet e marra nga laboratorët e

ndryshëm bien brenda limitit të pasigurisë të pritur. Devijimet përtej limiteve të tilla mund të tregojnë mungesën e kontrollit të parametrave të ndikimit. Sjelljeje e këtyre shkaqeve duhet të sqarohen dhe metoda duhet të ripërcaktohet në përputhje me rrethanat [102]. Ndërkrahasimi laboratorik nuk ofron gjithmonë një vlefshmëri të plotë të përfaqësimit të metodës, e cila mund të jetë e saktë dhe e qëndrueshme, edhe pse fizikisht "e gabuar". Proçedura e pranimit për metodat e testimit, të reja ose të modifikuara, përcaktohen brenda laboratorit, ose bihet dakord ndërmjet klientit dhe laboratorit, ose pranohet nga autoritetet dhe / ose organizmat akreditues. Nevojitet një nivel më i lartë besimi ku përfshihen siguria, shëndeti dhe vlera të mëdha ekonomike. Kalibrimi është një element i rëndësishëm në proçesin e vlerësimit të metodës, por nuk është domosdoshmërisht faktori më dominues. Kuptimi i metodës së testimit me gabimet e saj sistematike dhe të rastësishme është thelbësor. Është me rëndësi të madhe, një pikëpamje shkencore për të analizuar burimet e gabimit si dhe kompetencën e personelit që bën këtë punë. Nevoja për metoda testimi të reja ose të përmirësuara lind kur mungon metoda, ose ato ekzistuese nuk janë të plota, të mira, ose efikase.

7.4 Analiza e vlefshmërisë së metodës FT-IR me ATR, DSC, SEM

Gjatë hulumti të grimcave gomoze me metodën se spektroskopia infra e kuqe FT-IR me ATR dhe metoda kalorimetria diferenciale me skanim (DSC), si edhe metoda mikroskopia elektronike me skanim (SEM EDX), përmblihen në tabelën 7.1. Për testimin me FT-IR me ATR, janë marrë në analiza e peak-eve të spektrit FT-IR për 8 lloje e grimcave gomoze, gjithashtu edhe kombini i testimit me DSC që marrim rezultatet e temperaturave të tranzicionit të kalimit qelqor në ciklin e ngrohjes- ftohjes që korrespondojnë me analiza e peak-eve të termografeve të grimcave gomoze, me SEM EDX nga e cila na jep një imazh me rezulucion shumë të lartë të sipërfaqes, për të karakterizuar morfologjinë e gomave dhe për të hulumtuar defektet sipërfaqësore. Në këtë mënyrë ne krahasojmë metodat me njëra -tjetrën, rezultatet nga të tre metodat duhet të renditen në çifte (shiko Tabelën 7.1), ku çdo çift përfaqëson grimcat gomoze të matura me metodat e ndryshme. Rezultatet nga tre metodat paraqiten edhe grafikisht, ku aksi X përfaqëson metodën egzistuese referuese dhe aksi Y përfaqëson rezultatet e marra me metodën e re. Duke kombinuar vlerat e e peak-eve të spektrit grimcave gomoze të matura në të tre metodat, nga ky kombinim janë krijuar 5 grafikë (shiko figurat 7.1-7.5).

Tabela 7.1: Analize e peak-eve të spektrit të grimcave gomoze me tre metodat

Mostrat	Testimi me FT-IR-ATR	Testimi me DSC						Testimi me SEM-EDX
	Identifikimi me infra te kuqe (Y)	Kalorimetria me skanim (X)						Skanimi me mikroskopin elektronik
	Intensiteti (impuls/sekond)	Temperatura e ngrohjes se pare (μVs/mg)	Temperatura e ngrohjes se dyte (μVs/mg)	Temperatura e ftohjes (μVs/mg)	Temperatura e kalimit qelqor se ngrohjes se pare Tg(°C)	Temperatura e kalimit qelqor se ngrohjes se dyte Tg(°C)	Temperatura e kalimit qelqor se ftohjes Tg(°C)	Pesha në%
G-1	7.23	19.47	11.2	-29.17	113	114	89.8	2.75
G-2	10	21.83	11.95	-40.67	113.8	114.7	93.6	2.75
G-3	14.66	26.96	20.22	-40.8	116.6	115	94.8	3.65
G-4	15	31.9	20.69	-43.5	118.3	115.9	95.4	3.65
G-5	16	38.36	35.26	-45.32	118.7	119.5	96.1	6.32
G-6	24	39.07	40.2	-50.44	120.5	120.5	96.8	6.32
G-7	28.55	39.69	40.4	-51.3	121.8	120.8	97.2	38.53
G-8	30	43.55	45	-57.24	122.5	121.6	100.8	48.75

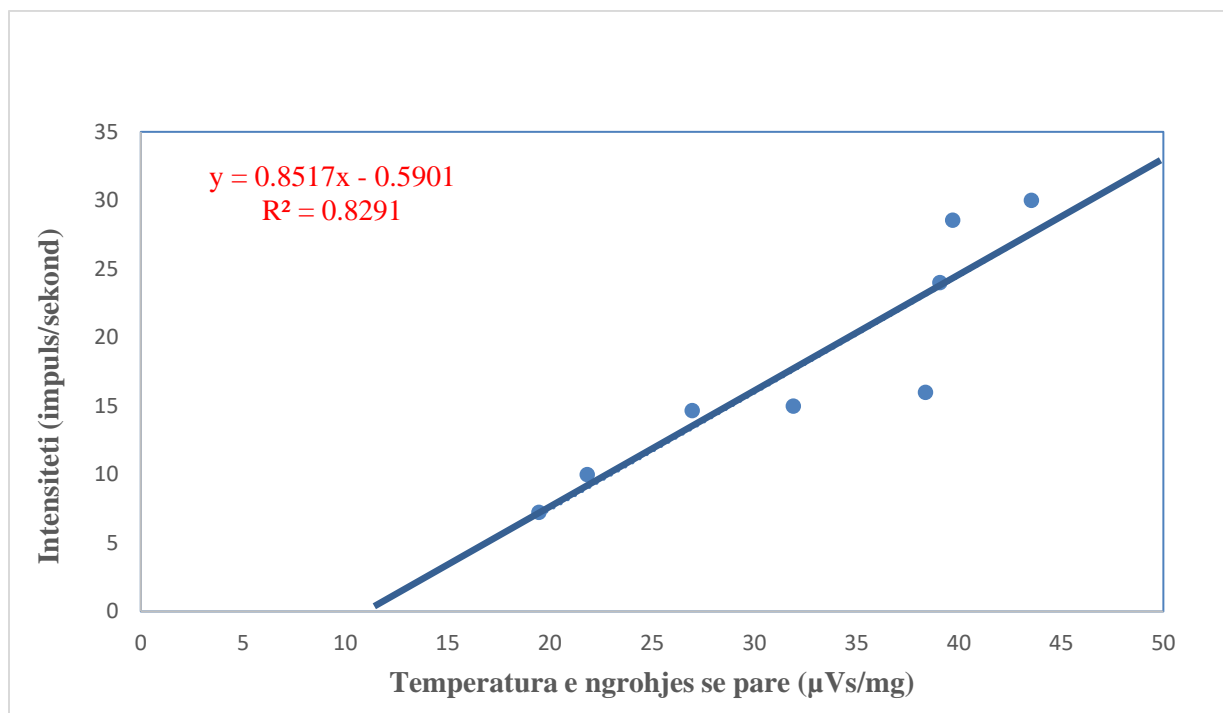


Figura 7.1: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me teperaturen e ngrohjes së parë DSC, për të gjitha gomat

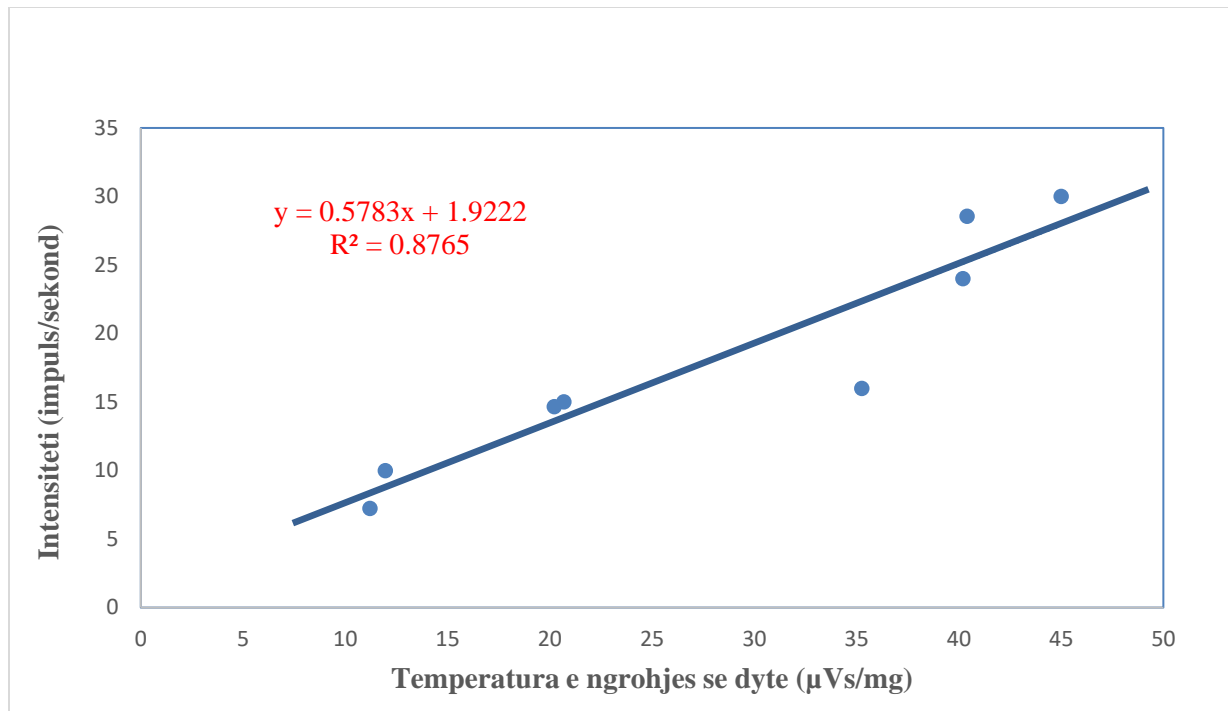


Figura. 7.2: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me teperaturen e ngrohjes së dyt DSC, për të gjitha gomat

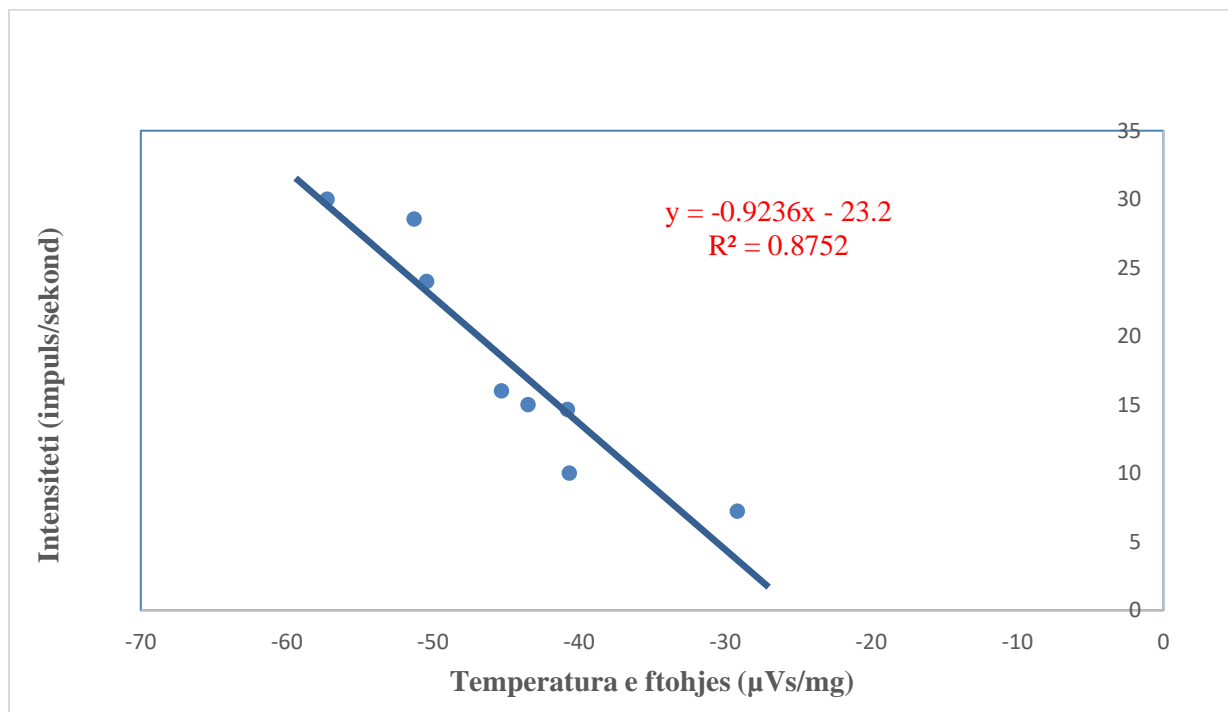


Figura. 7.3: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intesiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me teperaturen e ftohjes DSC, për të gjitha gomat

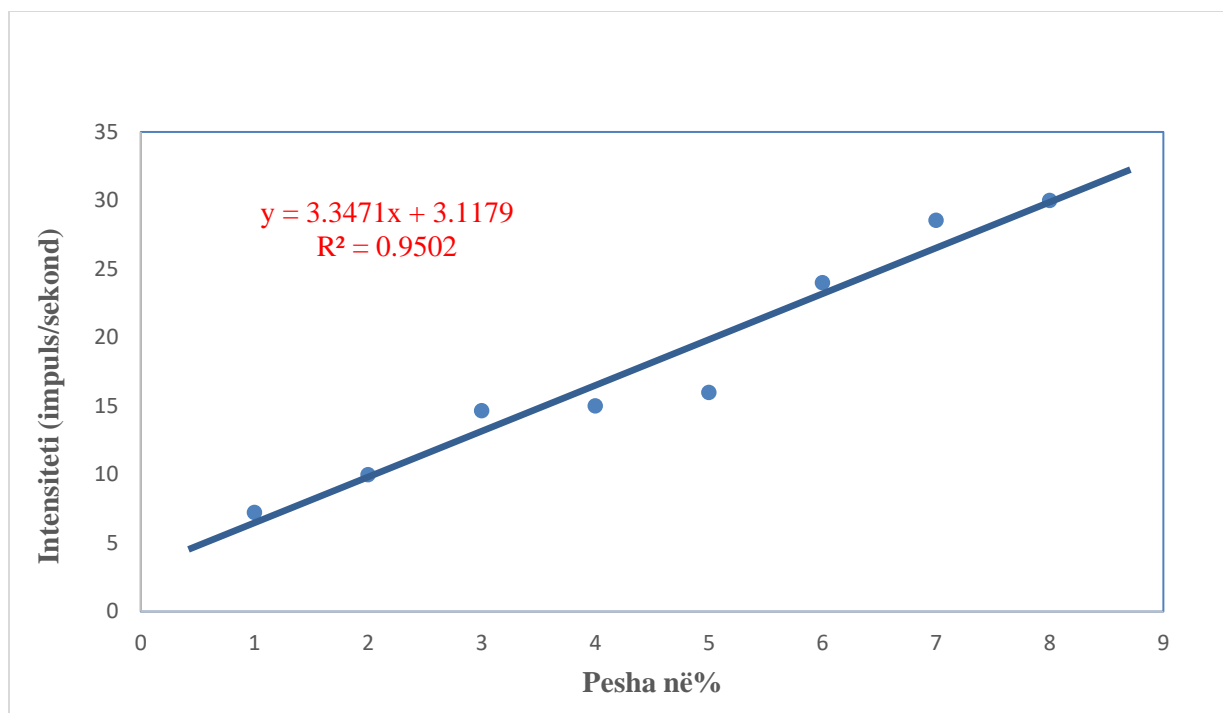


Figura. 7.4: Grafiku që përfaqëson korrelacionin ndërmjet intensiteti analiza e peak-eve të spektrit FT-IR me ATR, me analiza e peak-eve të spektrit SEM EDX

Nga grafikët, relacioni ndërmjet metodave është dhënë nga ekuacioni i regresit linear dhe koeficienti i korrelacionit ($r = \sqrt{R^2}$). Koeficienti i korrelacionit “r”, është një term statistikor dhe përdoret për të vlerësuar korrelacionin ndërmjet metodës referuese dhe metodës së re. Idealisht, “r” duhet të jetë 1 dhe mund të variojë nga +1 në -1. Një “r” e barabartë me -1 tregon një marrëdhënie perfekte lineare, negative, ndërmjet variablave. Një “r” e barabartë me 0, tregon që nuk ka marrëdhënie lineare ndërmjet variablave, dhe një “r” e barabartë me 1, tregon marrëdhënie perfekte lineare positive ndërmjet variablave [107, 108]. Koeficienti i korrelacionit influencohet vetëm nga gabimet e rastësishme dhe saktësia e metodës nuk duhet bazuar vetëm tek ai. Regresioni linear vlerëson marrëdhënien ndërmjet dy variablave duke përshtatur (përputhur) një ekuacion linear me të dhënat e marra. Një vijë e regresit linear ka një ekuacion të formës $y = mx + b$, ku x - është variabla e pavarur dhe y - është variabla e varur [109]. Në këtë ekuacion “m” ndikohet nga pjerrësia dhe tregon gabimin proporcional, ndërkohë që “b” përfaqëson ndërprerjen (vlerën e y kur $x = 0$) dhe tregon gabimin konstant; të dy përfaqësojnë gabimin sistematik. Për të vlerësuar vijën e regresit linear duhen konsideruar pjerrësia dhe ndërprerja. Pjerrësia “m” duhet të jetë ndërmjet 0.900 dhe 1. 100 ndërkohë që ndërprerja duhet të jetë afër zeros [109].

Rezultatet e marra nga grafikët e mësipërm, përfshirë ekuacionin e vijës së regresit linear, koeficientin e korrelacionit **r**, pjerrësinë **m** dhe ndërprerjen **b**, janë paraqitur në Tabelën 7.2. Realizimi i kësaj table bëhet në mënyrë që të bëhet një krahasim, më i mirë i grafikëve të ndërtuar dhe të gjendet korrelacioni më i përafërt vlerës reale ndërmjet tre metodave krahasuese.

Tabela 7.2: Elementet e vijës së regresit linear që do të konsiderohen në krahasimin e metodave

Nr i grafikut	Ekuacioni i vijës së regresit linear $y = mx + b$	Pjerrësia m	Ndërprerja b	Koeficienti i korrelacionit $r = \sqrt{R^2}$
Grafiku 7.1	$y = 0.8517x - 0.5901$	0.8517	1.5901	0.8291
Grafiku 7.2	$y = 0.5783x + 1.9222$	0.5783	1.9222	0.8765
Grafiku 7.3	$y = -0.9236x - 23.2$	0.9236	23.2	0.8752
Grafiku 7.4	$y = 3.3471x + 3.1179$	3.3471	3.1179	0.9502
Grafiku 7.5	$y = 0.8686x + 16.201$	0.8686	16.201	0.915

Nga analiza e ekuacioneve, u arrit në përfundimin se korrelacioni më i fortë dhe përputhshmëria më e mirë ndërmjet tre metodave testuese, ishte ai midis vlerave të marra peaket e spektrave të matur në ciklin e ngrohjes së pare, si edhe nga peaket që i korespondojnë vlerat e marra nga intesiteti i valeve me ftir. Nga e gjithë analiza për vlerësimin e metodës, dalim në konkluzionin se metodat e zhvilluar në këtë punim është e vlefshme, dhe mund të përdoret për vlerësimin që keto janë materiale të ricikluara. Dy grafikët e fundit, 7.2 dhe 7.1, kanë vlerat më të larta të “r” nga gjithë grafikët, por diferenca në vlerat e “m” dhe “b” është shumë e dukshme. Ata përfaqësojnë varësinë ndërmjet elemente të huaj shtese që gjendet në keto struktura. Si përfundim, koeficienti më i fortë i korrelacioni është $r = 0.8291$, sepse është më afër 1 (njëshit) [107, 108], krahasuar me vlerat e tjera. Vlera më e mirë e pjerrësisë është $m = 0.8517$, e cila është ndërmjet vlerave 0.900 dhe 1.100, siç u shpjegua teorikisht [109]. Të gjitha vlerat e tjera janë më të larta ose më të ulëta se kjo gamë. Gjithashtu, vlera më e mirë e ndërprerjes është $b = -0.5901$, e cila është shumë më afër zeros [108].

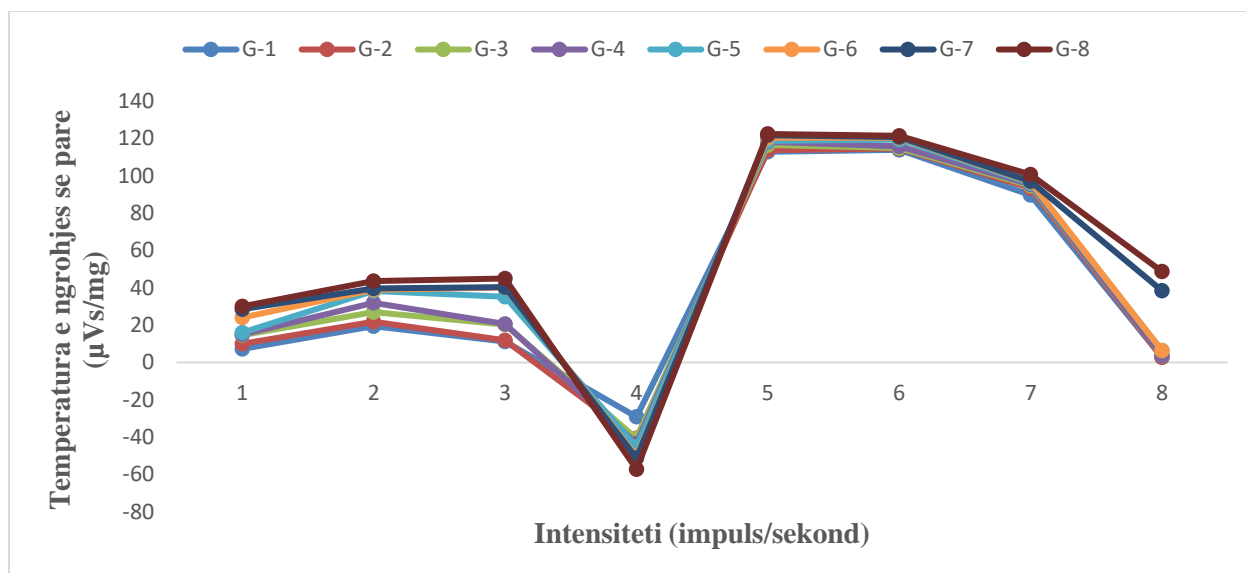


Figura. 7.5: Grafiku i mbivendosur i kurbave analiza e peak-eve për të gjitha gomave të matur me tre metodat.

Duke ju referuar analizës së bërë më lart, për vijat e regresit linear, dhe përfundimeve të nxjerra për sa i përket vlerave që duhen marrë në konsideratë kur ato krahasohen, mund të bëjmë një analogji me rezultatet e marra nga grafiku i Figurës 7.5. Nga grafiku vihet re se kurbat me përputhmërinë më të mirë: janë kurba të matura me metodën egzistuese, si edhe në mënyrë të përmbledhur për sa i përket kinetikës izotermike konkludohet se tek të tete materialet ka: Përsëritshmeri në trajtën e përgjithshme të termogramës, pra nuk ka ndryshime thelbësore strukturore të materialit të ricikluar. Ka spostim me kohën të peak-ve të shkrirjes. Në përfundim, nga e gjithë analiza për vlerësimin e metodës, dalim në konkluzionin se metoda e zhvilluar në këtë punim është e vlefshme, dhe mund të përdoret për vlerësimin e karakteristikave të materialeve.

KONKLUSIONE

Gomat janë objekte të ndërlikuara që përbëhen nga shumë pjesë të ndryshme, secila me një formulim specifik, dhe përfshijnë polimere natyrale ose sintetike, karbon të zi, çeliku, vajra të shpërndarë, vajra të shpërndarë, sqfur për procesin e vullkanizimit ose ndërlidhës, aditivë organikë dhe inorganikë, dhe madje edhe fibrë qelqi. Investigimi i tyre përbën një vështirësi në identifikimin e tyre, për shkak të strukturës së tyre të ndërlikuar. Në Industrinë e riciklimit të gomave hasim në problemin e kontrollit të cilësisë, i cili është i vështirë për shkak të mungesës së tretshmërisë së grimcave gomoze, si edhe mjeteve të kufizuara teknike të këtyre industrive. Studimi synoi të hetojë strukturën dhe përbërësin e gomave të ricikluara, të përdorura në terren artificial / bar si materiale mbushëse.

Studimi u përqëndrua në zhvillimin e metodave standard të investigimit duke përdorur tre teknikave instrumentale dhe analitike, si dhe studimi i ndryshimeve morfologjike që kanë pësuar ato gjatë procesit të riciklimit dhe ndikimi i aditivëve në to. Gjithashtu u përdor metoda tradicionale (flotim, goditje, djegie), kjo metodë tregoi shumë mangësi në identifikimin e strukturë kjo përshkak të aditivëve të shumtë që përmbante, kjo ndikonin direkt në vetitë fizike.

Duke qenë kryesisht minerale, aditivët rritnin densitetin dhe gravitetin specifik të grimcave gomoze. Gjithashtu një ndër funksionet kryesore të tyre është përforsimi i qëndrueshmërisë dhe fortësisë, duke patur kështu një ndikim të drejtpërdrejtë në vetitë mekanike të grimcave gomoze. Rezultatet e arritura treguan për ndryshimet strukturore gjatë procesit të riciklimit dhe ndikimin e aditivëve në to.

Kështu nga analiza e rezultateve konkludua në:

- Metoda e spektroskopisë të vibrimit infra të kuqe FT-IR me ATR mundëson identifikimin e saktë të grimcave gomoze, edhe në rastet kur ka përmbajtje të lartë aditivësh në to dhe kur goma kanë një shkallë të lartë degradimi. Përcaktimi i shkallës të degradimit është i vështirë për t'u përcaktuar sepse intensitetet e peak-ëve të lidhjeve molekulare janë pothuaj të njëjta, për të gjithë grimcat gomoze të analizuar. Nga analiza e peak-ëve të spektrit FT-IR me ATR u evidentua lënda bazë e gomave, si dhe prezenca e disa peak-ëve të tjera me intensitet të ulët si pasojë e prezencës të lëndëve të huaja. Për shkak të temperaturës së qelqëzimit T_g të gomave, mënyra e kristalizimit ndikonte në një shkallë shumë të madhe në marrjen e spektrave FT-IR me ATR. Identifikimi i saktë i aditivëve ishte i vështirë për t'u realizuar për shkak të intensitetit të ulët të peak-ëve dhe mbivendosjes të tyre. Për përcaktimin e saktë të aditivëve, veç metodës FT-IR me ATR kërkohet edhe një metodë shtesë për përcaktimin cilësor të elementëve kimikë në strukturat gomave,
- Metoda e Kalorimetrisë Diferenciale me Skanim DSC vërtetoi më tej identifikimin e gomave. Duke analizuar termografe shiheshin ndryshimet midis mostrave, pasi ato tregojnë vlera të ndryshme të kapacitetit të nxehtësisë. Mostrat G-4 dhe G-7 tregojnë

pothuajse të njëjtat vlera të kapacitetit të nxehtësisë për ngrohjen e parë dhe për ngrohjen e dytë, ndryshe nga mostrat e tjera, pra për shkak të faktit se nuk ka asnjë ndryshim në historinë termike. Mostrat G-6 dhe G-8 tregojnë vlera më të larta të kapacitetit të nxehtësisë në ngrohjen e dytë krahasuar me ngrohjen e parë. Rezultatet e termogramave të marra nga analiza termike e grimcave gomoze, nga procesi i riciklimit nuk pëson ndryshime në veti. Termogramat e marra në analizën termike të kinetikës izotermike të grimcave gomoze të ricikluar nxjerrin se tek të tetë materialet ka përsëritshmëri në trajtën e përgjithshme të termodiagramës dhe spostim me kohën të peak-ve të shkrirjeve të dy materialeve në temperatura të ndryshme kristalizimi. Kjo mund të shpjegohet me praninë e aditivëve të ndryshëm që mund të kristalizohen, megjithatë kjo ka nevojë për një analizë më të hollësishme e cila është në punën e mëtejshme të hulumtimit. Forma dhe madhësi të ndryshme të grimcave të aditivëve u përhapën në të gjithë sipërfaqen (dhe për këtë arsye vëllimin) e gomës.

- Gjatë skanimit me SEM pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë EDS u evidentua përbërja kimike e grimcave gomoze, si dhe u identifikuan shtesat e përdorura në to. Nga analiza e imazheve optike u konkludua se ato ishin minerale. Prezenca e tyre ndikon në vetitë fiziko-kimiko-mekanike të grimcave gomoze. Në disa raste përcaktimi i aditivëve ishte i vështirë të përcaktohej për shkak të sasisë të vogël të përdorur (aparatura identifikon aditivët në sasi mbi 5% të masës), si dhe të mungesës të kristalinitetit. Nga analiza e imazheve të BSE u theksua matrica bazë e gomës. Forma dhe madhësi të ndryshme të grimcave të shtesave janë përhapur në gjithë sipërfaqen (dhe në vëllimin) e gomës. Përveç analizës kimike të shtesave, mund të shohim defektet e mikrostrukturës së gomës të paraqitura si vrima dhe mikrogrumbullime. Nga spektrat XDS u përcaktua përmbajtja kimike e elementëve të huaj në strukturat e grimcave gomoze, nga përmbajtja e tyre kemi të bëjmë me eaditivë. Aditivët kryesorë tek gomat janë si silic, alumin, zink, magnes, oxid dhe potas. Në këtë rast prania e klorinës mund ta përcaktojë gomën si të klorinuar. Goma e klorinuar është një lloj rreshire termoplastike në formë pluhuri me fortësi të lartë. Konsiderohet si rrëshirë miqësore me mjedisin. Më ngjithshmëri perfekte, mund të përdoret për kimikate dhe abrazive. Për shkak të përmbajtjes së lartë të klorinës, është e padjegëshme dhe kështu përdoret për prodhimin e bojërave kundër zjarrit. Filmat e saj shfaqin rezistencë të shkelqyer nga elementeve gërryes. Në të gjithë përhapjen e shtesave në grimcën e të tetë llojet e grimcave gomoze indentifikohen si silic, alumin, zink, magnes, kalcium dhe potasm. Prania e këtyre elementeve është kryesisht si pasojë e përdorimit të mbushësve mineral si talku i mikës, të cilët janë përdorur si lubrifikues dhe agjentë anti pluhur. Gjithashtu shohim disa mikrodefete në mikrostrukturën e gomës. Përcaktimi sasior i këtyre aditivëve ishte i pamundur për t'u realizuar për shkak të bashkëveprimeve kimike ndërmjet tyre, duke ditur që polimerët përpunohen në temperatura mbi 200°C.

Duke analizuar peak-eve të spektrit FT-IR me ATR evidentuam lënda bazë e gomave, si dhe prezenca e disa peak-eve të tjera me intensitet të ulët si pasojë e prezencës të lëndëve të huaja.

Kjo metodë na dha një informacion të saktë për identifikimin e polimerëve të ricikluarit, por nuk është një metodë e mirë për përcaktimin e shkallës të riciklimit.

Kjo teknikë jep informacion mbi strukturën kimike dhe kjo arrihet me një sasi të vogël material. Kombinimi i Metodës FTIR-ATR me DSC përdoren për të dalluar materiale të ngjashme, dhe ato materiale që kanë temperaturë të njëjtë. Tg varet nga morfologjia e grimcave gomoze, e cila ndikohet nga kushtet e përpunimit dhe historia termike e sajë. Duke vështuar vlera më të larta të kapacitetit të nxehsisë në ngrohjen e dytë, në krahasim me ngrohjen e parë, kjo shpjegon faktin e pranisë së aditivëve të ndryshëm që mund të ri-kristalizohen, megjithatë kjo ka nevojë për një analizë më të detajuar e cila është në punën e mëtejshme të hulumtimit. Për këtë arsye, Tg përcaktohet në ngrohjen e dytë. Tranzicioni në Tg është një relaksim dhe jo një tranzicion fazor dhe ndodh në një interval të caktuar, të quajtur gamë e kalimit qelqor. Të gjithë termografet e analizuar tregojnë se kemi të bëjmë me goma të ricikluara.

Nga mikroskopia elektronike me skanim SEM, pajisur me sistemin e shpërndarjes të energjisë EDS, u studiua mikrostruktura e sipërfaqeve të grimcave të gomave, ku vumë re defektet strukturore. Nga spektrat XDS përcaktua përmbajtja kimike e elementëve të huaj në strukturat e gomave. Analiza e imazhet optike u konkludua se ato ishin minerale, si edhe rezenca e tyre ndikon në vetitë fiziko-kimiko-mekanike të gomave, kjo bazuar tek përbërja e elementëve kimikë dhe përmbajtjen e aditivëve. Me ndihmën e kësaj metode marrim një rezultat cilësor dhe sasior, të të gjithë përbërësve të materialit grimcave gomoze. Si edhe arrijmë në përfundimin që këto materiale janë materiale të ricikluara.

REKOMANDIME

Gomat janë ndër mbetjet më të mëdha në pikëpamje sasiore e problematike, për shkak të vëllimit të madh që paraqesin dhe rezistencës së tyre. Këto karakteristika i bëjnë gomat e përdorura një problem kaq të madh. Gjithashtu për shkak të vetive të tyre, ato bëjnë pjesë në kategorinë e mbeturinave me shumë të ripërdoreshme.

Riciklimi i gomave dhe ripërdorimi i tyre si goma të riveshura që mund të përdoren për efekt të konsumimit ose të dëmtimeve të pariparueshem. Riciklimi i tyre është një fushë mjaft interesante që po merr zhvillim shumë të madh në këto vitet e fundit dhe që ofron mundësira të shumta hulumtimi. Duke qenë se në studimin tonë përdorëm grimca gomoze që përdoren si mbushës në terrenet me bar artificial të importuar në Shqipëri, rekomandojmë të shikohet në studimet në vazhdim, mundësia e riciklimi të gomave, si produkt ndërmjet kompanive të ndryshme shqiptare që merren me riciklimin.

Të shikohet mundësia e sugjerimeve konkrete në këto fabrika në drejtim të rritjes së cilësisë së materialit të ricikluar në produktin e gomave të ricikluara. Këto sugjerime do të konsistojnë në drejtim të uljese së ndotjes nga gomat dhe rritjen e cilësisë së sistemit rrugorë. Indetivikimi i tyre do të krijojë në rritjen e cilësisë së materialit të ricikluar.

Literatura

1. R.J. Young and P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd ed. (Chapman & Hall, London, 1991).
2. N. Mills, *PLASTICS: Microstructure and Engineering Applications*, 3rd ed. (Butterworth Heinemann, 2005).
3. H.-G. Elias, *An Introduction to Plastics*, 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
4. H.D. Keith, *Kolloid Z. Z. Polym.* **231** (1969) 421
5. P.H. Geil, *Polymer Single Crystals* (Interscience, New York, 1963).
6. A Keller, *Rep. Prog. Phys.* **31** (1968) 623.
7. D.C. Bassett, *Principles of Polymer Morphology* (Cambridge University Press, Cambridge, 1981).
8. D.C. Bassett, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **12** (1984) 97.
9. R.B. Seymour, Ed. *The History of Polymer Science and Technology* (Marcel Dekker, New York, 1982).
10. H.D. Keith and F.J. Padden, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2409.
11. Niyogi UK. 2007. Introduction to fiber science and rubber technology b. Rubber technology natural and synthetic rubber.
12. Turer A. 2012. Recycling of scrap tires. Material recycling – trends and perspectives, 8: 196. Edited by Dimitris S. Achilias. ISBN 978-953-51-0327-1.
13. D.C. Bassett, *Polymer* 41 (2000) 8755.
14. D.C. Bassett, in *Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*, edited by G.H. Michler and F.J. Balta-Calleja (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2005), p. 3.
15. A. Ciferri, Ed. *Supramolecular Polymers*, 2nd ed. (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2005).
16. I.M. Ward, Ed. *Structure and Properties of Oriented Polymers* (Springer, London, 1997).
17. I.M. Ward and D.W. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004).
18. H.D. Keith and F.J. Padden, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2409.
19. I.M. Ward, Ed. *Structure and Properties of Oriented Polymers* (Applied Science, London, 1975).
20. D.C. Bassett, *Macromol. Sci. Phys.* **B42** (2003) 227.
21. H.D. Keith, *Kolloid Z. Z. Polym.* **231** (1969) 421.
22. P.H. Geil, *Polymer Single Crystals* (Interscience, New York, 1963).
23. A Keller, *Rep. Prog. Phys.* **31** (1968) 623.
24. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. I, Crystal Structure, Morphology, Defects; Vol. 2, Crystal Nucleation, Growth, Annealing* (Academic Press, New York, 1973)
25. D.T. Grubb, in *Developments in Crystalline Polymers - I*, edited by D.C. Bassett (Applied Science, London, 1982).

26. F.M. Mirabella, "Principles, Theory, and Practice of Internal Reflection Spectroscopy," *Internal Reflection Spectroscopy-Theory and Applications*, ed. F.M. Mirabella, Jr., Marcel Dekker, Inc. New York. (1993).
27. T.P.Skourlis and R.L. McCullough, *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 1241-1248 (1994).
28. R.H. Renard, *Journal of Optical Society of America*, 54, 1190 (1964).
29. T. Hirschfield, *Applied Spectroscopy*, 31, 243 (1977).
30. D.J. Epstein, *Applied Spectroscopy* 34 233 (1980).
31. N.J. Harrick and F.K. duPre, *Applied Optics* 5, 1739 (1966).
32. F.M. Mirabella, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 21 2403 (1983).
33. F.M. Mirabella, Jr., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 22, 1283 (1984).
34. N.J.Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience Publishers, Neë York, 1973.
35. F.M. Mirabella, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 22, 1293- 1301 (1984).
36. P. Yuan and C.S.P. Sung, *Macromolecules*, 24, 6095- 6101 (1991).
37. E.J. Vorenkamp, J. van Ruiten, F.A. Kroesen, J.G. Meyer, J. Hoekstra, and G. Challa, *Polymer Communications*, 30, 116 (1989).
38. N.A. Remizov, A.Y. Chalykh, V.Y. Popov, and V.V. Lavrent'ev, *Vysokomol. Soedin*, A24, 1853 (1982).
39. H.H. Kausch and K. Jud, *Proceedings of 28th IUPAC Macromolecule Symposium*, 717 (1982).
40. N.E. Schlotter and P.Y. Furlan, *Vibrational Spectroscopy* 3, 147-153 (1992).
41. P.Y. Furlan, *Macromolecules* 25, 6516-6522 (1992).
42. G.T. Fieldson and T.A. Barbari, *Polymer*, 34, 6, 1146-1153 (1993).
43. E.Sacher and J.R. Susko, *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 2355 (1979).
44. E. Sacher and J.R. Susko, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 679 (1981).
45. V.Y. Popov, V.V. Lavrent, *Journal of Applied Spectroscopy*, 32, 193 (1980)
46. T. Nguyen, E. Byrd, and C. Lin, *Journal of Adhesion and Science Technology*, 5, 9, 697-709 (1991).
47. T. Nguyen, D. Bentz, and E.Byrd, *Journal of Coatings Technology*, 66, 834, 39-50 (1994).
48. T. Nguyen, D. Bentz, and E. Byrd, 67, 844, 37-46 (1995).
49. G. Muller, K. Abraham, and M. Schaldach, *Applied Optics*, 20, 1182-1190 (1981).
50. T. Muthukumar, A. Aravinthan, D. Mukesh, Polymer degradation and stability, **95**, *10*, 1988–1993 (2010).
51. J.L. Pablos, C. Abrusci, I. Marín, J. López-Marín, F. Catalina, E. Espí, T. Corrales, Polymer degradation and stability, **95**, *10*, 2057–2064 (2010).
52. Jakuboëicz, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 39–43 (2003).
53. Ioniță, A-M. Albu, C. Radulescu, E.I. Moater, V.Gh. Cimpoa, M. Gîrtu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **10**, *11*, 2859–2863 (2008).
54. A. Geburtig, V. Wachtendorf, *Polymer degradation and stability*, **95**, *10*, 2118–2123 (2010).
55. W.L. Oliani, D.F. Parra, A.B. Lugo, *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, *3*, 383–387 (2010).
56. G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai, *J. Polym. Environ.*, **19**, 637–676 (2011).

57. C. Hanjia, X. Shi, Y. Zhu, Y. Zhang, J. Xu, *Frontiers of Chemical Engineering in China*, **4**, 3, 336–341 (2010).
- 58 W. Urbaniak-Domagala, *Advanced Aspects of Spectroscopy*, Editor Muhammad Akhyar Farrukh, Chapter 3, 2012, pp. 85–104.
- 59 <http://www.piketech.com/files/pdfs/ATRAN611.pdf>
60. <http://www.photometrics.net/DSC.html>
61. http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_yilisans/ey2/ey2_doenload/DSC%2520Thermal2.pdf&sa=U&EI=8YxXU6XsI9TTsAS8qoHIBA&ved=OCA0QFjAB&usg=AFQjCNEen7ydZppET17EA OJVyCO2ouomZë
62. Thermal Methods. In: Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Instrumental Analysis*. India edition: Cengage Learning, 2011.p. 982,983,984
63. Grega Klancnik, Jozef Medved, Primoz Mrvar. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ – Materials and Geoenvironment*. 2010;1(57):127–142.
64. <http://personal.cityu.edu.hk/~bhtan/PerkinElmerThermal.ppt>
65. <http://www.ices.a-star.edu.sg/ices/documents/MicroDSC.pdf>
66. AlexanderKS, Riga AT,Haines PJ. *Thermoanalytical Instrumentation and Application*. In: Wing's Analytical Instrumentation Handbook. Third edition: Marcel Dekker, 2009. p.462.
67. Pijpers MFJ, Mathot VBF. Optimisation of instrument response and resolution of standard – and high speed power compensation DSC. *J Therm Anal Calorim*. 2008; 93: p. 319–327
68. Thermal Analysis. In:Willard HH, Merritt LL, Dean JA, Settle FA. *Instrumental Methods of Analysis*. Seventh edition: CBS publishers,2012.p. 761.
69. Thermal Methods. In: Chatéal GR, Anand SK. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Fifth Edition: Himalaya Publication House, 2002. P.2.701 2.749-2.751
70. T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer*
71. D. Shindo and K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science* (Springer, Tokyo, 1998).
72. D.C Martin, J. Chen, J. Yang, L.F. Drummy and C Kiibel, 1. *Polym. Sci. B Polym. Phys*. 43 (2005) 1749.
73. J.CH. Spence, *High-Resolution Electron Microscopy*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2003).
74. P.W. Hawkes and J.CH. Spence, Eds. *Science of Microscopy*, 2 volume set (Springer, Neë York , 2006).
75. D.R. Uhlmann and A.G. Kolbeck, *Sci. Am*. 233 (1975) 96.
76. Bruker Optik GmbH OPUS (Manual Reference version 5 (faqe 162-163)).
77. Adamiak M. 2012. Abrasion resistance of materials. 150. ISBN 978-953-51-0300-4.
78. Anonymous author Bruker Optik GmbH OPUS Reference Manual version 5. 162-163.
79. Niyogi UK. 2007. Introduction to fiber science and rubber technology b. Rubber technology natural and synthetic rubber Maria C (.2010) Application of FTIR Spectroscopy in

- Environmental Studies Additional information is available . Environ. Sci. Technol. 28(5): 224A-232A
80. Mario Alberto Gómez and Kee eun Lee (2012) Handbook of Vibrational Spectroscopy (Vol 1-5) ISBN 978-953-51-0107-9
 81. Gómez MA, Kee eun Lee. 2012. Handbook of vibrational spectroscopy. Vol 1-5. ISBN 978-953-51-0107-9.
 82. Changwoon Nah, Je Hëan Park, Choon Taxk Cho, Young-Wook Chang Specific Heats of Rubber Compounds Journal of Applied Polymer Science Vol. 72, 1513-1522 (1999).
 83. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime; Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc ISBN: 9780471769170.
 84. Valerio Causin (2015), Polymers on the Crime Scene Forensic Analysis of Polymeric Trace Evidence ISBN 978-3-319-15494-7 (page 3001 – 320).
 85. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime; Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc ISBN: 9780471769170.
 86. L.Alessandria, D.Scozia, R.Bono, G.Gilli (2013) Artificial turf football fields: environmental and mutagenicity assessment, Arch Environ Contam Toxicol, 64,1–11.
 87. R.David, Sc.Broë (2007) Artificial Turf Environment & Human Health, Inc(doënloaded from the internet date:10.03.2016).
 88. G.H.Michler (2008) Electron microscopy of polymers, book, Springer, Berlin.
 89. O.Guise, C.Strom, P.Nisha (2011) STEM-in-SEM method for morphology analysis of polymer systems, Elsevier, Geneva.
 90. V.C.Chandrasekaran (2012) Essential rubber formulary: formulas for practitioners, book, Publisher InTech, Tirana.
 91. J. E. Mark (1999) Polymer data handbook, Elsevier, Geneva.
 92. S.Dennis, S.Kostick (2010) Minerals Yearbook-Salt, book, Publisher InTech, Tirana.
 93. A.H.Fawcett Introduction to Polymer Spectroscopy (John Wiley and Sons Ltd 1996)
 94. Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice, N.J. Overall, J.M. Chalmers, and P.R. Griffiths, Eds. (Wiley, Chichester, 2007).
 95. Handbook of Vibrational Spectroscopy (Vol 1-5)
 96. J.L. Koenig Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers Volume 12, Number 2, 2001
 97. Barbara Stewart Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications
 98. S. Dushku, E. Lico Materialet plastike Tirane 2016 (faqe 171-176)
 99. S. Sauerbrunn, B. Crowe, M. Reading, Modulated Differential scanning Calorimetry, TA Instruments, TA Instruments publication TN-33. Amer. Lab, 24, 44-47, 1992
 100. Science, Second Edition, John Wiley & Sons 1999, ISBN 0-471-98362-4 G. Cox, Ed. Special Issue on Confocal Microscopy (Proceedings of a Conference held in Heidelberg, in 1999). Micron 32 (7) (2001).
 101. ISO 8402 (1994), Quality management and quality assurance – vocabulary, 1994
 102. Validation of Test Methods, EL1545/96, Eurolab, European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories, No 4/96, 1996.

103. Guide to the expression of uncertainty in measurement, BIPM/IEC/IFCC ISO/IUPAC/IUPAP/OIML 1995.
104. Expression on uncertainty in quantitative testing, EAL-G 23, 1996.
105. Guide an assessment and reporting of compliance with specification, based on measurements and tests in a laboratory, ILAC, 1996.
106. A view on the assessment of the technical competence of testing laboratories, Nordtest Technical Report, Forstén Jarl, 1991.
107. Introduction to Statistics, D. M. Lane, Online Edition, Rice University, Chapter 4, Describing Bivariate Data, Available at http://onlinestatbook.com/Online_Statistics_Education.pd.
108. Statistical Analysis in Analytical Method Validation IVT, E. Webster (Khlebnikova), Peer Reviewed, Dec 16, 2013.
109. Method Validation, R. Molinar, Emory University, Atlanta, GA 2013, Available at, https://www.aacc.org/~media/files/meetings-and-events/resources-from-past-events/conferences/2013/professional-practice/april-28/mv_method_validation_apr_2013.