



ELASTOMERI

ak. god. 2023./2024.

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Klasifikacija guma i njihovo označavanje

Standard ASTM D1418 – opća klasifikacija guma

Gume se klasificiraju prema kemijskom sastavu polimernog lanca u sljedeće kategorije (klase):

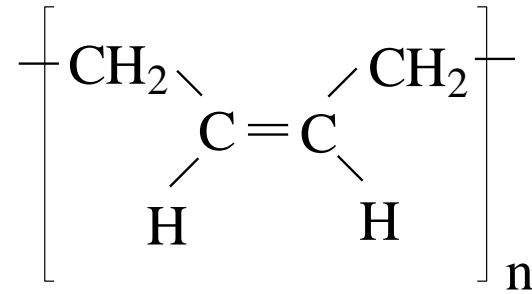
- M - zasićeni polimetilenski lanac
- N - sadrže N u polimernom lancu
- O - sadrže O u polimernom lancu
- R - nezasićeni ugljikov lanac
- Q - sadrže Si u polimernom lancu
- T - sadrže S u polimernom lancu
- U - sadrže C, O i N u polimernom lancu
(poliuretanske gume)
- Z - sadrže P i N u polimernom lancu

R gume - nezasićeni ugljikov lanac

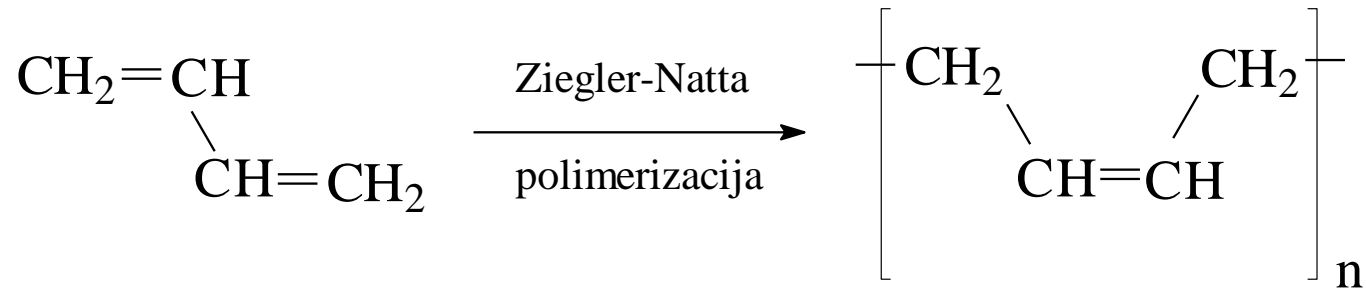
POLIBUTADIENSKI KAUČUK (BR)

POLIBUTADIENSKI KAUKČUK (BR)

Strukturna formula:



- dobiva se isključivo polimerizacijom u otopini

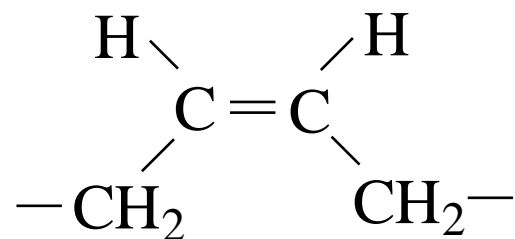


1,3 butadien

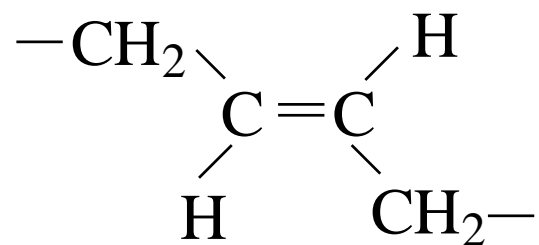
- kao katalizatori koriste se spojevi titana, kobalta, nikla i litija

Prilikom polimerizacije butadiena nastaje smjesa različitih struktura:

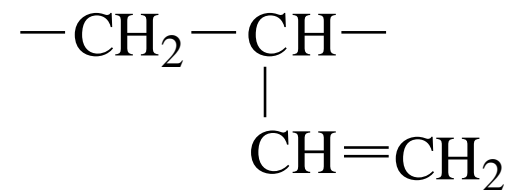
- cis-1,4-polibutadien



- trans-1,4-polibutadien



-1,2-polibutadien



- korištenjem *različitih katalizatora* dobiva se polibutadien s različitim udjelima pojedinih struktura:

1. **alkil-litijevi spojevi** : npr. C_4H_9Li

- djeluju kao inicijatori
- stupanj polimerizacije regulira se omjerom broja molova butadiena prema alkil-litiju
- kao otapalo koristi se heksan
- polimerizacija se provodi na 50 do 60 °C
- butadien gotovo potpuno polimerizira nakon 2 do 4 sata
- dobiva se polibutadien s velikim udjelom *1,2-polibutadiena*

2. **kobaltovi spojevi** koriste se kao katalizatori

- kobalt (II)-klorid u smjesi s alkil-aluminij-halogenidima
- kao otapalo koristi se benzen, a temperatura polimerizacije ne prelazi 35 °C
- 90 % monomera polimerizira za 3 sata
- sadrži najviše *cis-1,4-polibutadiena*

3. **titanovi spojevi** kao katalizatori

- kao otapala koriste se benzen ili toluen
- polimerizacija se provodi na 40 °C
- sadrži najviše *cis-1,4-polibutadiena*

4. spojevi nikla

- u kombinaciji s bor-trifluoridom i organskim spojevima aluminijska u omjeru
$$\text{Ni} : \text{B} : \text{Al} = 1 : 10 : 6$$
- kao otapalo služe alifatski spojevi
- polimerizacija se provodi na 50 do 60 °C
- nakon nekoliko sati polimerizira 90 % monomera
- sadrži najviše *cis-1,4-polibutadiena*

Svojstva

Polibutadienski kaučuk teško se prerađuje na dvovaljcima pa se zato prerađuje u smjesi sa stiren-butadienskim i nitrilnim kaučukom jer oni poboljšavaju njegova svojstva. Tako se lakše primješava čađa te različiti dodaci i olakšano je oblikovanje brizganjem i utiskivanjem u kalupe.

Tako dobiveni proizvodi elastični su i otporni prema habanju.

Čisti polibutadien nije otporan prema uljima i ugljikovodičnim otapalima.

Ima slabu otpornost prema toplini i podložan je napadu ozona zbog prisutnosti dvostrukih veza u strukturi.

Podložan je termooksidacijskoj degradaciji koja uzrokuje pad elastičnosti materijala.

Maksimalna temperatura upotrebe: 70 °C.

Svojstvo	
čvrstoća	odlična
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	odlična
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	slaba
otpornost na plamen	slaba

Primjena

- više od 90 % cis-1,4-polibutadiena koristi se u proizvodnji automobilskih guma
- za izradu proizvoda gdje je potrebna velika otpornost na habanje (npr. transportne trake)
- prikladan je za vozne površine zimskih guma zbog svoje vrlo dobre elastičnosti i podatnosti na niskim temperaturama



- **primjer: BUDENE® 1207, Goodyear:** postojan na niskim temperaturama, otporan na abraziju, veliki udio cis-1,4-polibutadiena

R gume - nezasićeni ugljikov lanac

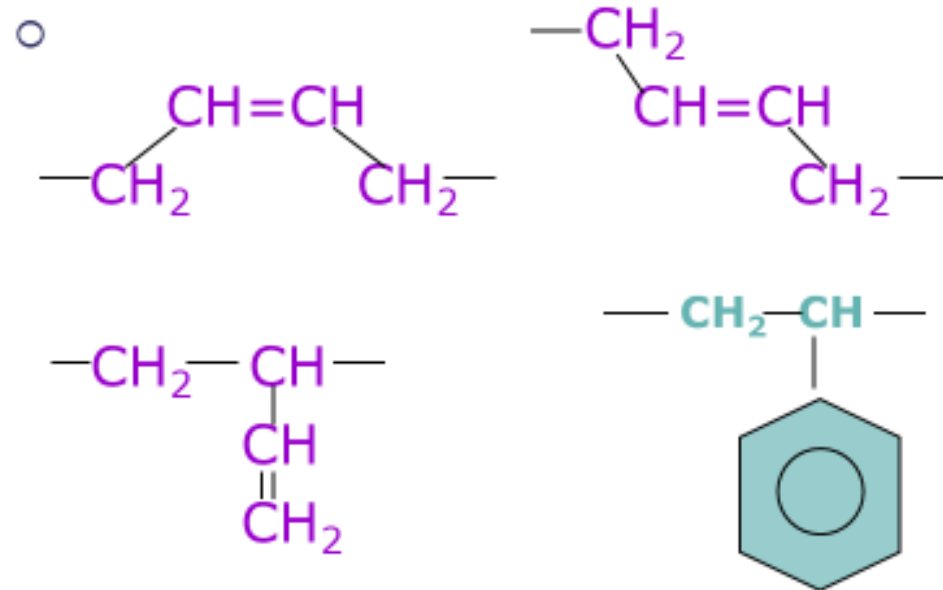
STIREN-BUTADIENSKI KAUCUK
(SBR)

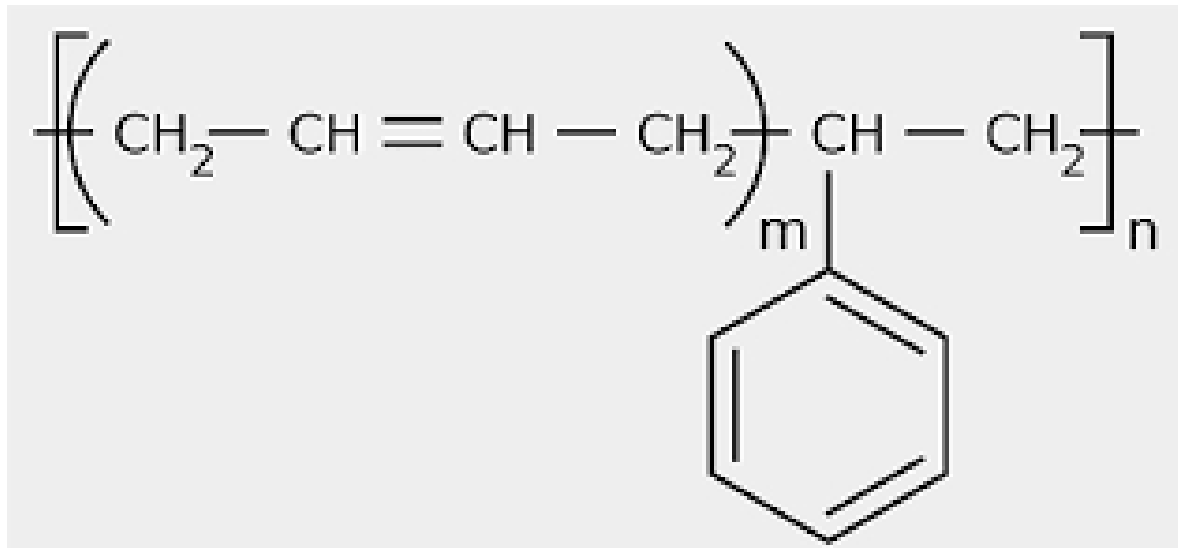
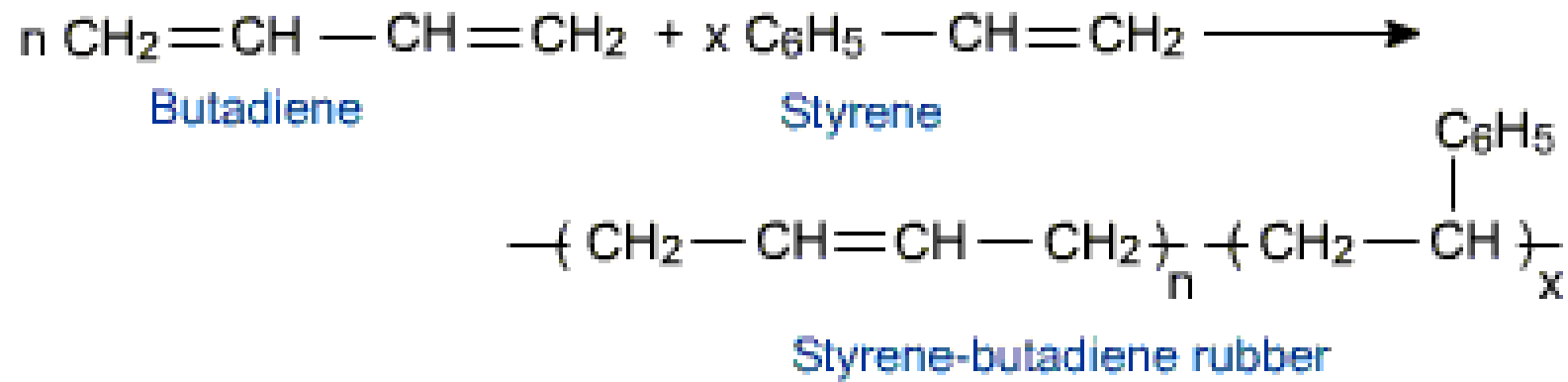
STIREN-BUTADIENSKI KAUČUK (SBR)

- najvažniji i najupotrebljavaniji sintetski kaučuk
- zauzima preko 60 % ukupne proizvodnje sintetskih kaučuka
- **Kopolimer** **stirena** i **butadiena** sa sadržajem stirena od 25 do 30 %

Polimerizacija butadiena sa stirenom

- nastaje kopolimer sa sljedećim monomernim jedinicama:





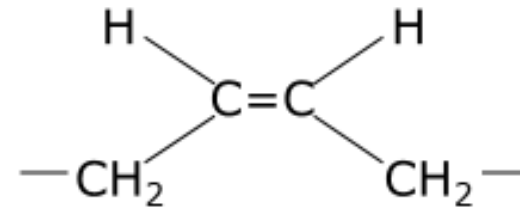
PROIZVODNJA SBR-a

2 procesa:

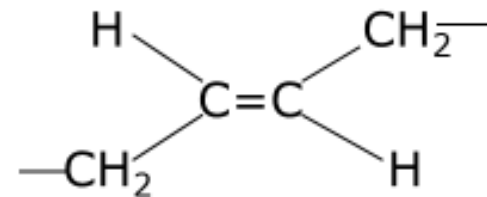
1) Polimerizacija u emulziji

2) Polimerizacija u otopini

-
- Polimerizacijom u otopini nastaje više *cis-struktura*

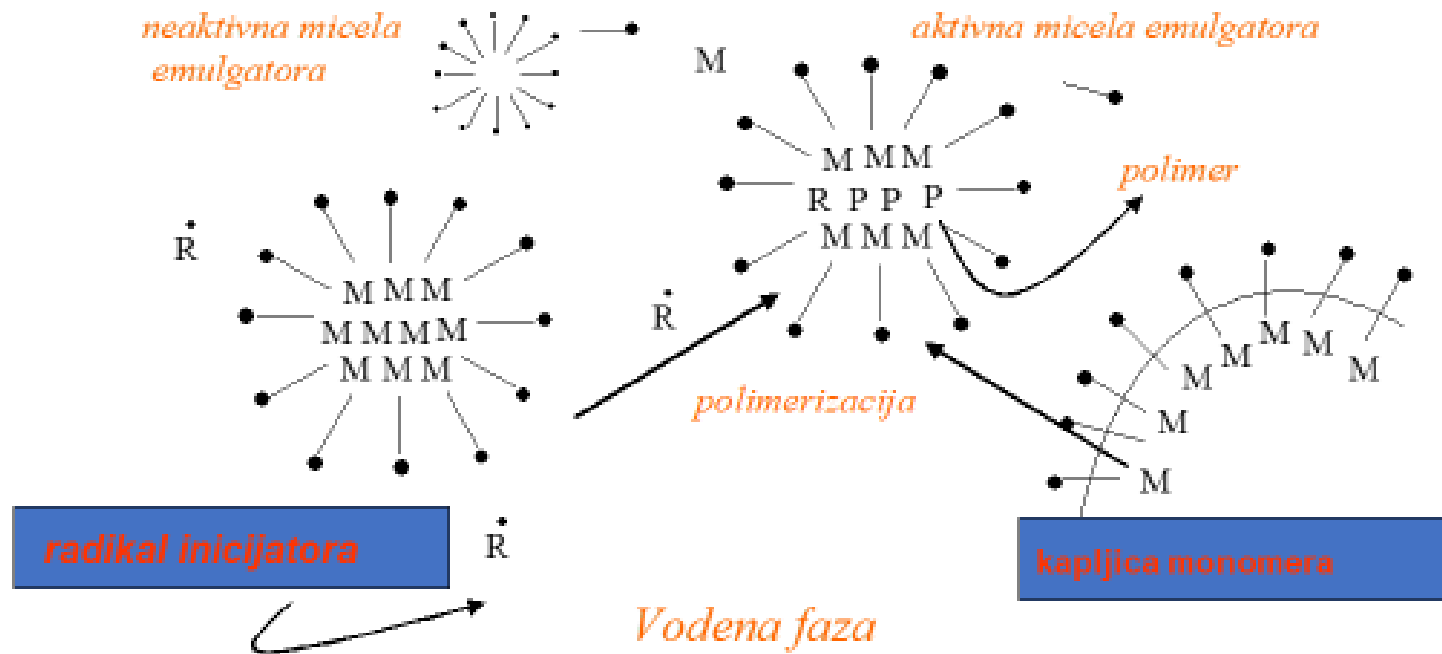


- Polimerizacijom u emulziji nastaje više *trans-struktura*



1) POLIMERIZACIJA U EMULZIJI

- Izvodi se u vodenoj emulziji monomera u prisutnosti pogodnog **inicijatora**
- Odvija se *mehanizmom slobodnih radikala*
- Monomeri su raspoređeni u **micelama emulgatora** gdje se inicira reakcija



- Dobiveni je produkt u obliku stabilne disperzije polimera u vodi (**lateks**) Tako nastali polimer ima vrlo velike molekulske mase, a to je pogodno za konačna elastomerna svojstva SBR-a
- Bolja preradljivost postiže se dodatkom *modifikatora* kojima se postiže željena velika molekulska masa

2 vrste polimerizacije u emulziji:

a) Vruća polimerizacija

- proces se provodi na temperaturi od 50 °C

b) Hladna polimerizacija

- proces se provodi na temperaturi od 5 °C

a) vruća polimerizacija

- Nastaje više cis-1,4 struktura
- Stvaraju se **razgranate i umrežene molekule**, pa se takav kaučuk teže prerađuje, a nakon vulkanizacije postiže se manja vlačna čvrstoća
- Dodatkom 15-20 % derivata nafte poboljšava se preradljivost i smanjuje proizvodna cijena
- **INICIJATORI**: anorganski persulfati (disocijacijom stvaraju slobodne radikale)
- **EMULGATORI**: soli masnih kiselina

PROCES: za 1 sat konvertira se oko 5 do 6 % monomera, a proces se zaustavlja kad je konvertirano oko 75 % monomera. Reakcija se zaustavlja dodatkom sredstava koja zaustavljaju polimerizaciju (hidrokinon)

- proces je kontinuiran

b) hladna polimerizacija

- **INICIJATORI:** oksidacijsko-redukcijski sustavi
- **EMULGATORI:** sapuni smolnih kiselina (abijetinska kiselina)

PROCES: provodi se u sličnim postrojenjima kao kod vruće polimerizacije

- reakcija se zaustavlja kad je konvertirano oko 60 % monomera jer se tada dobivaju najbolja svojstva proizvoda
- proces traje oko 12 sati

2) POLIMERIZACIJA U OTOPINI

- Provodi se polimerizacijom smjese monomera u **otopini ugljikovodika**
- **KATALIZATORI:** litij i alkil-litij
- Dobar raspored stirenskih jedinica unutar polibutadienskih segmenata postiže se dodatkom modifikatora

Vulkanizacija SBR-a

- Sredstva za vulkanizaciju:
 - sumpor (1,5 – 2,0 phr)
 - ubrzivači (cinkov stearat)
 - aktivatori (supstituirani benzotiazoli)

Svojstva

Dodatak stirena unapređuje čvrstoću polibutadiena i otpornost prema abraziji.

Svojstva SBR-a slična su svojstvima prirodnog kaučuka, ali ima manju otpornost na zamor materijala i slabiju otpornost na niske temperature, ali ima bolju otpornost na abraziju (uz dodatak prikladnih aditiva: čađa i bijela punila – SiO_2 , CaCO_3).

Zbog prisutnosti dvostrukih veza u svojoj strukturi, osjetljiv je na toplinsku i oksidacijsku degradaciju koja dovodi do krutosti i krhkosti materijala.

SBR ima slabu kemijsku otpornost. Njegova je otpornost prema otapalima i otpornost prema atmosferskim utjecajima dosta slaba.

- upotreba u temperaturnom području: od -25 do 100 °C

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	slaba

Primjena

Primjenjuje se za izradu različitih gumenih proizvoda za svakodnevnu upotrebu.

Veliku primjenu ima u automobilskoj industriji kao i u izradi gumenih potplata.

Glavni proizvođači: Firestone, Dynasol, Eni, Asahi-Kasei, LG Chem, Goodyear, JSR, Lanxess.



https://www.youtube.com/watch?v=yCqCxSOG_Y4

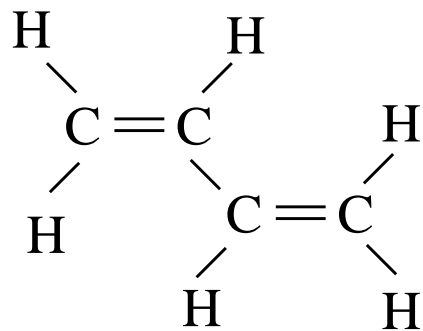
R gume - nezasićeni ugljikov lanac

NITRILNI KAUKČUK (NBR)

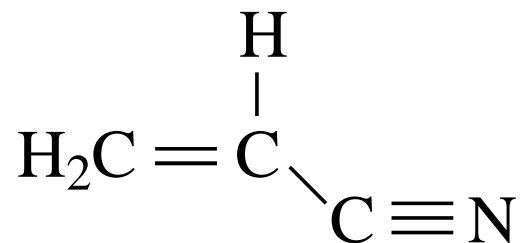
NITRILNI KAUKČUK (NBR)

Proizvodi se u vodenim emulzijama

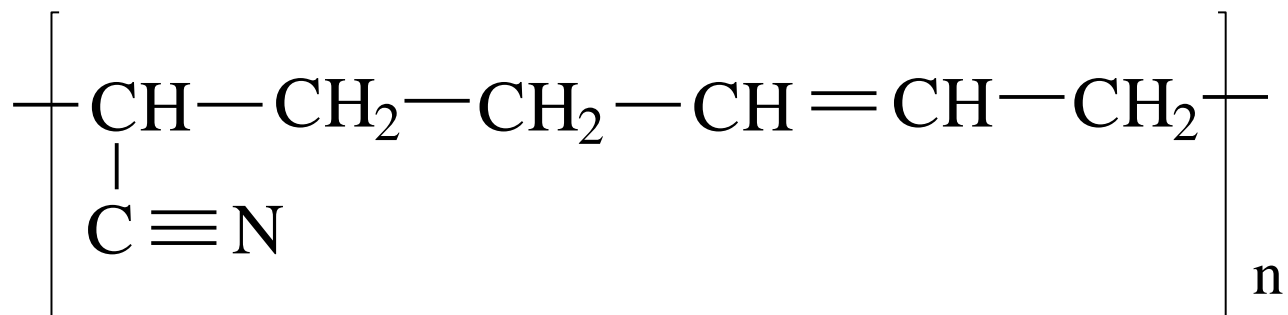
kopolimerizacijom dvaju monomera: *butadiena i akrilonitrila*



butadien



akrilonitril



Prvi put je proizveden u Njemačkoj u laboratoriju 1930. godine.

Polimerizacija se može voditi polikontinuirano ili potpuno kontinuirano.

Tlak je 0,5-0,8 MPa, a temperatura 5-30 °C.

Omjer butadiena i akrilonitrila osjetljiv je problem pri proizvodnji (omjer komponenata u polimeru ne mora odgovarati njihovom omjeru u reakcijskoj smjesi prije polimerizacije).

Za vrijeme procesa, nekoliko se puta dodaje akrilonitril.

Inicijator su alkalijski persulfati najčešće u kombinaciji s redukcijskim sredstvom.

Emulgator - alkalijske soli zasićenih masnih kiselina

Reakcija se zaustavlja nakon što je 75-80 % monomera prevedeno u polimer. Reakcija se mora brzo zaustaviti pa se za tu svrhu primjenjuju jaki reducensi (hidroksilamin, hidrazin) u kombinaciji sa sredstvom za hvatanje radikala (hidrokinon).

Preostala količina monomera uklanja se destilacijom vodenom parom. Odmah nakon toga u polimer se dodaje stabilizator, sredstva protiv oksidacije (fenil- α -naftilamin).

Vulkanizira se uglavnom na uobičajen način: pomoću sumpora, organskih ubrzivača i cinkovog oksida uz dodatak stabilizatora, sredstava protiv starenja i punila

Miješa se samo s malobrojnim drugim kaučucima, miješa se s fenolformaldehidnim smolama.

Nitrilni kaučuk koji sadrži veliki postotak akrilonitrila miješa se s poli(vinil-kloridom) u svakom omjeru.

Svojstva

Otpornost prema utjecaju kemikalija, ulja i masti.

**Svojstva ovise o udjelu akrilonitrila u kopolimeru:
udio akrilonitrila - između 20 i 45 %**

S porastom količine akrilonitrila, poboljšavaju se mnoga svojstva: njegova sposobnost daljnje obrade, postojanost prema uljima, mastima i prema aromatskim otapalima, lakše se miješa s omekšivačima, ali je manje fleksibilan

Svojstva ovise i o temperaturi polimerizacije (niža temperatura-manje je razgranat, površina mu je glatka, manje se smežura prilikom kalandriranja)

Nitrilna guma otpornija je od prirodne gume na ulja i kiseline, ali ima manju čvrstoću i fleksibilnost

- upotreba u temperaturnom području: od -25 do 100 °C

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	dobra
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	slaba

Upotreba

Upotrebljava se za namjene gdje je potrebna povišena otpornost prema uljima i tekućim pogonskim gorivima.

Koristi se za proizvodnju: cijevi, spremnika i ostalih predmeta koji su u dodiru s tekućim gorivima, uljima i mastima.

Proizvodnja rukavica (otpornije na pucanje od rukavica od prirodne gume).

Glavni proizvođači: Lanxess, Zeon, and LG Chem.

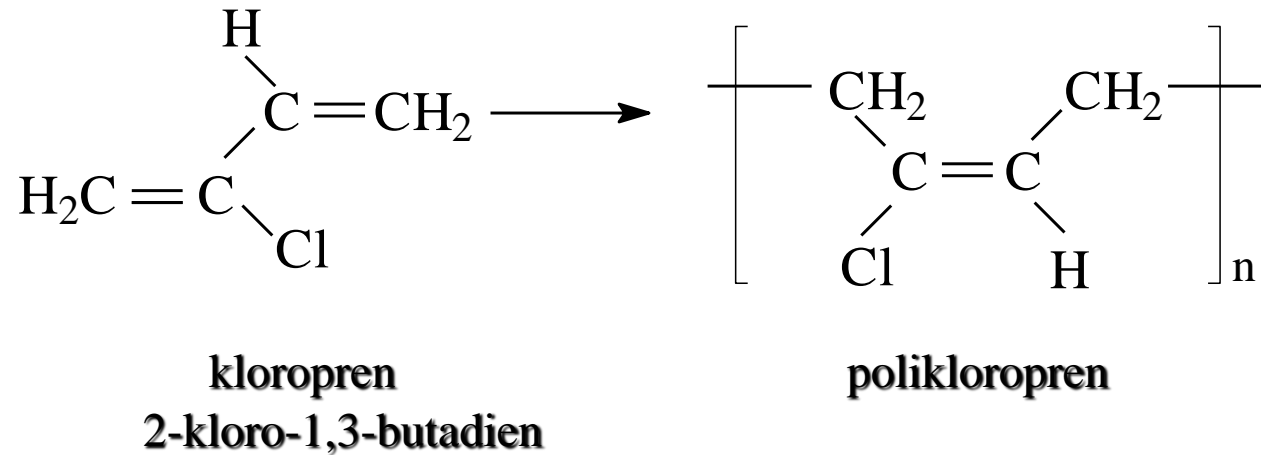
R gume - nezasićeni ugljikov lanac

POLIKLOROPREN (CR)

POLIKLOROPREN (CR)

Poli (2-klorbutadien)

- sastoji se od različitih izomernih struktura s po jednim atomom klora na svaka 4 C-atoma



- udio pojedinih izomera u smjesi ovisi o temperaturi za vrijeme polimerizacije: pri višim temp. stvara se nepravilnija struktura i vrlo izražena elastična svojstva

- uglavnom proizvodnja isključivo radikalskom polimerizacijom u vodenim emulzijama (T=10-45°C) kontinuirano ili polukontinuirano
 - **polimerizacije na 10 °C** koriste se za dobivanje spec. tipova kloroprenske gume koja vrlo brzo kristalizira i ima visoku čvrstoću, čak i bez vulkanizacije.
 - **polimerizacijom na 40 °C** dobije se polikloropren koji slabo kristalizira. Dodatak sumpora kao vulkanizacijskog agensa utječe na njegovu toplinsku otpornost i tvrdoću
- **atomi Cl** daju polarnost pojedinih segmenata polimernog lanca → povećana otpornost prema termičkoj ili oksidacijskoj razgradnji, tj. starenju
- pokazuju nisku tendenciju bubrenja u organskim nepolarnim otapalima
- faktori koji utječu na kvalitetu: temperatura polimerizacije, konverzija monomera, vrsta i konc. emulgatora te soli u emulziji, veličina čestica lateksa itd.

- emulzijska polimerizacija u alkalnoj vodenoj fazi uz persulfate (inicijatori), tzv. smolaste sapune, centilpiridinij-bromid ili betain (emulgatori)
- dodatkom stabilizatora - natrijevih soli, derivata naftalensulfonske kiseline sprečava se prerana koagulacija disperzije
- teško provođenje kopolimerizacije zbog izrazite tendencije kloroprena da stvara homopolimer

Svojstva

- dodatkom sumpora povećava se stupanj umreženja, ali je manja otpornost na starenje
- dodatak antioksidansa za poboljšavanje svojstava produkata

Prisutnost klora smanjuje reaktivnost s oksidirajućim agensima pa tako daje kemijsku otpornost materijalu.

Ima dobru otpornost prema ozonu i povišenim temperaturama. Ima slabiju otpornost na kiseline i goriva, ali se pomoću aditiva mogu dobiti produkti vrlo otporni prema kiselinama i bazama (olovni oksidi). **Ima odličnu otpornost na plamen.**

- upotreba u temperaturnom području: od -35 do 100 °C

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	dobra
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	dobra
otpornost na ozon	dobra
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	odlična

Primjena

Glavni proizvođač: **DuPont – Neoprene®**

- proizvodnja profila za automobile, gumene cijevi za kemijsku i naftnu industriju, brtve i ostale dijelove za strojeve, izolacija
- ronilačka odijela
- kao zamjena za prirodni ili stiren-butadienski kaučuk (njegova mehanička svojstva nešto su slabija od svojstava prirodne gume, ali ima puno bolju kemijsku otpornost).
- umjerene je cijene



<https://www.youtube.com/watch?v=JkqBWJslHLw>

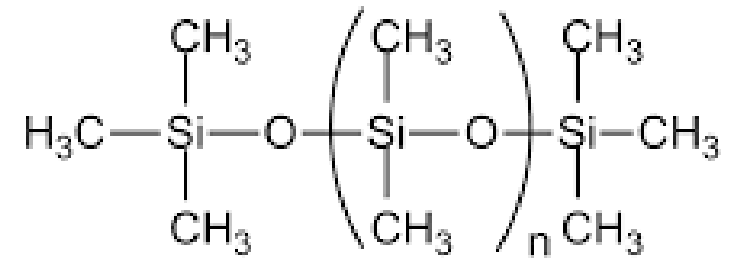
Q gume - Si u polimernom lancu

SILIKONSKI KAUCUK

SILIKONSKI KAUČUK

Prvi se silikonski kaučuk pojavio na tržištu 1945. godine - bio je to dimetil-siloksan

dimetil-siloksan



Današnji se silikonski kaučuk sastoji od poli(dimetil-siloksana) modificiranog različitim supstuentima

Silikonske gume imaju karakteristike organskih i anorganskih materijala: brojne prednosti u odnosu na ostale vrste guma.

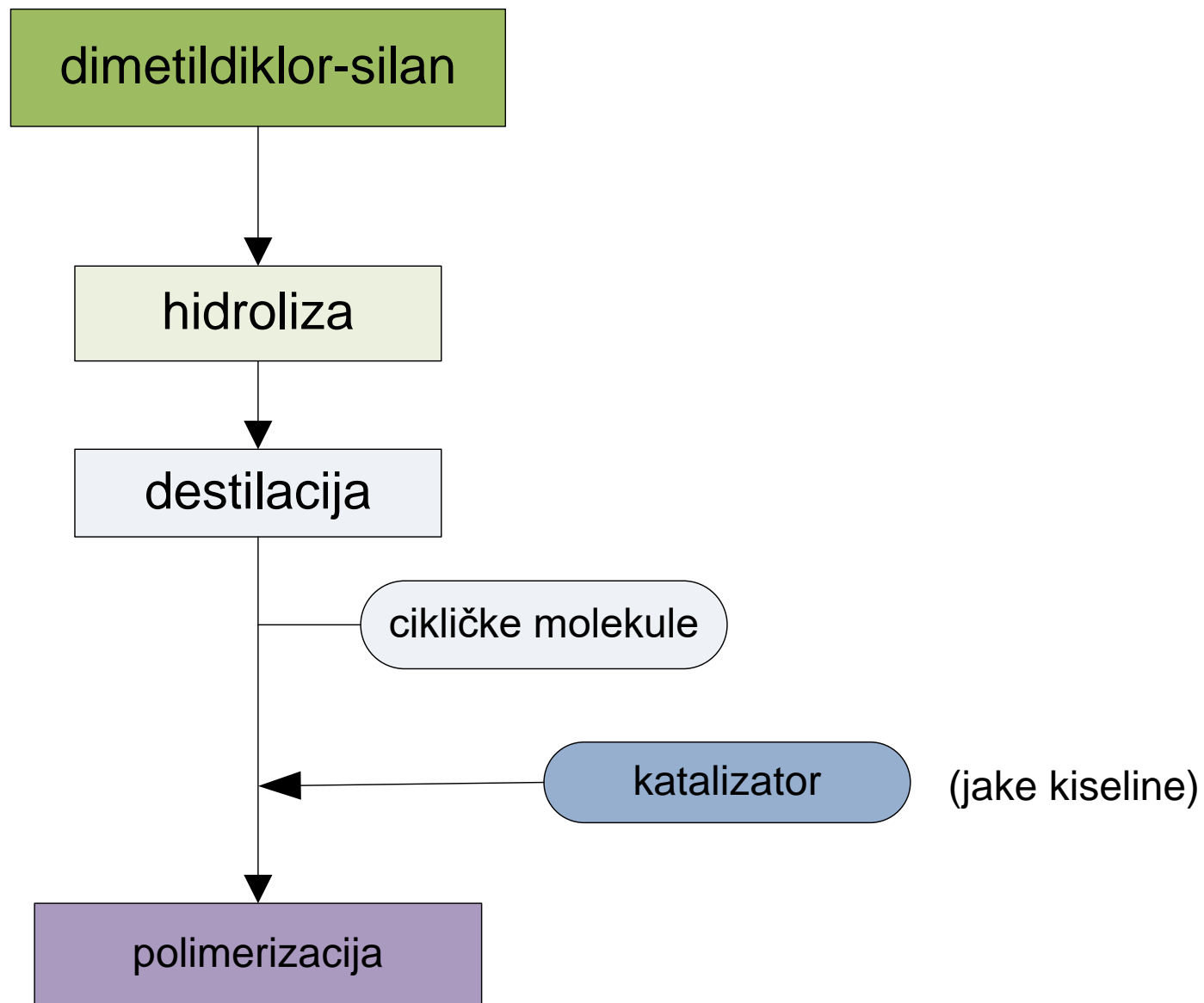
Dobra električna svojstva, dobra kemijska stabilnost, dobra otpornost na gorenje, **superiorna otpornost na niske i visoke temperature.**

Sva se ova svojstva pojavljuju zbog jake stabilnosti veze Si-O.

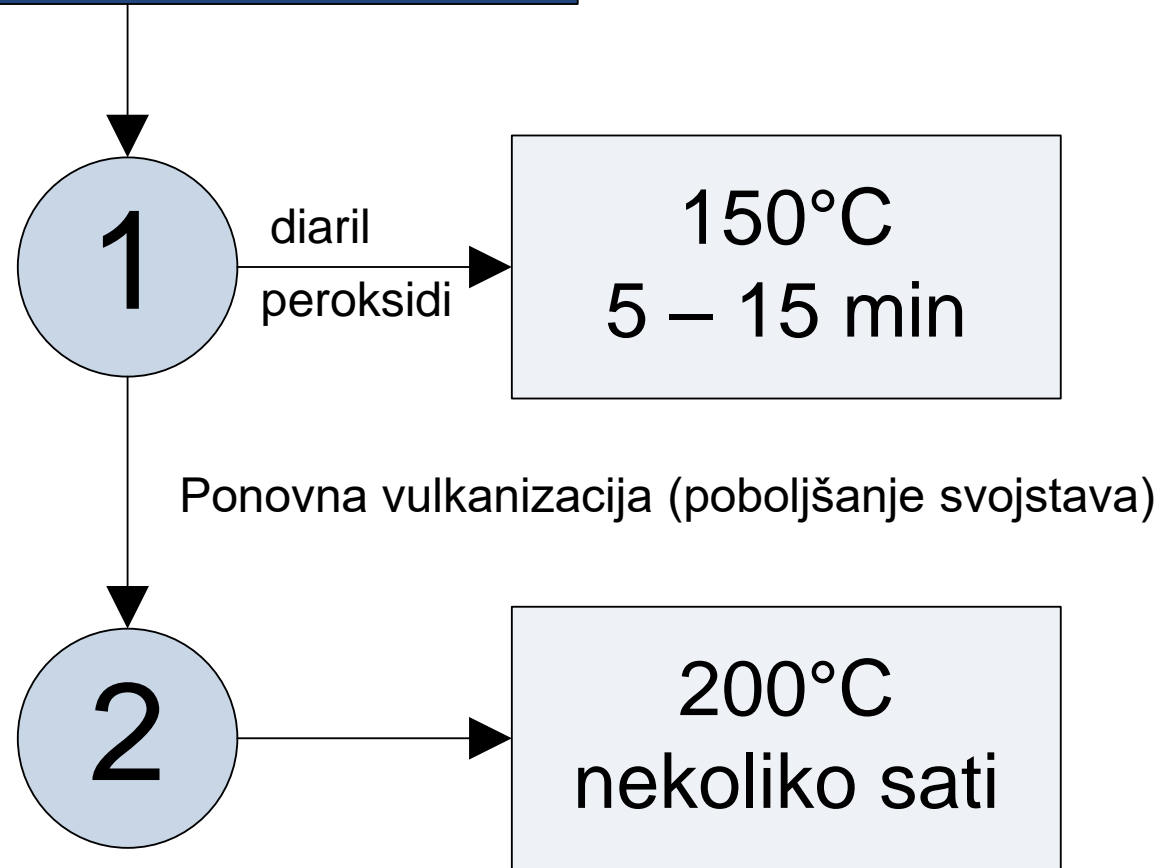
Intermolekularne sile su slabe pa ovaj materijal ima visoku elastičnost.

Metilne grupe smještene s vanjske strane mogu slobodno rotirati pa zato ovaj materijal ima odlična površinska svojstva i dobru otpornost na vodu.

Dobivanje

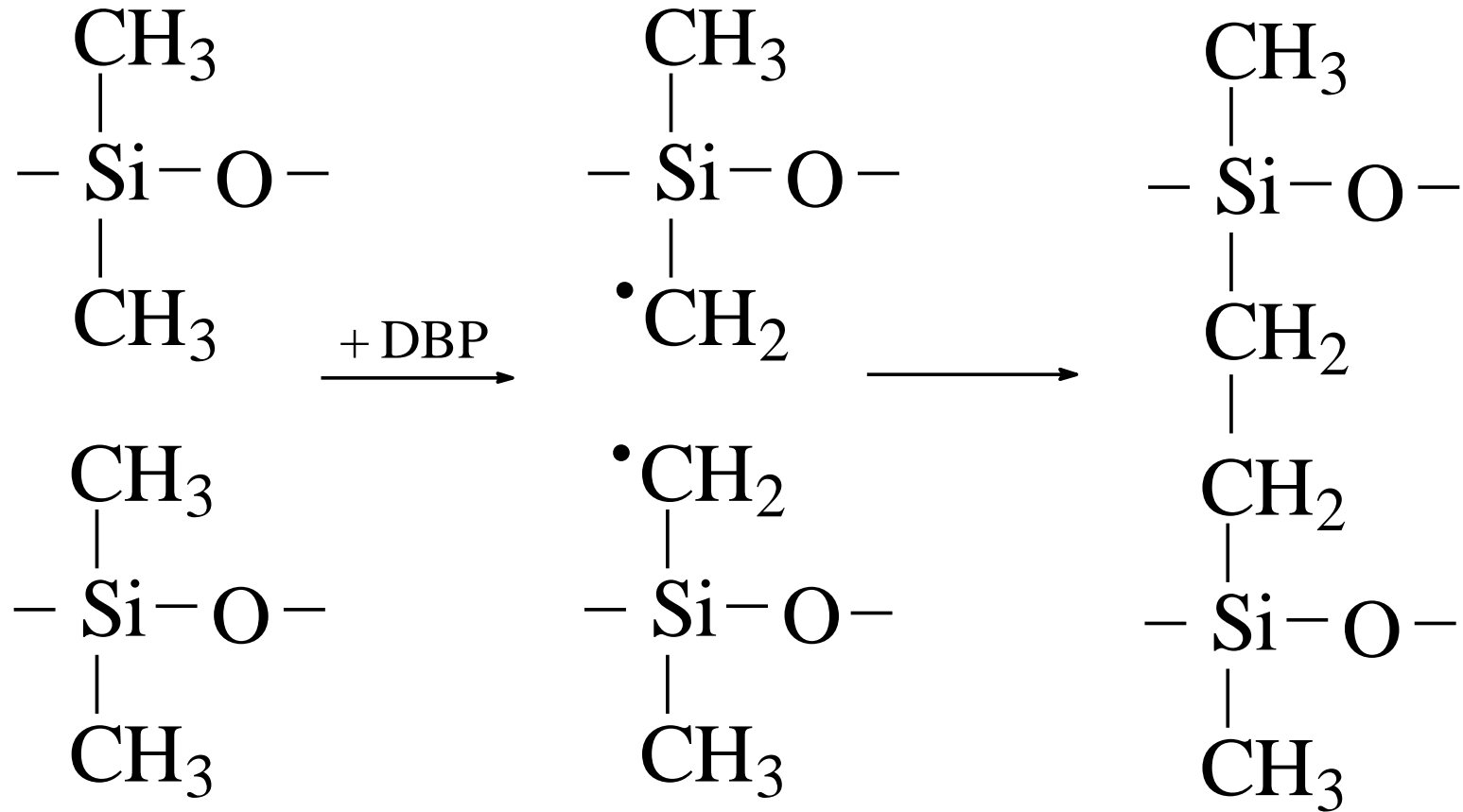


VULKANIZACIJA



Neke vrste silikonskog kaučuka vulkaniziraju na sobnoj temperaturi.

-radikalna vulkanizacija dibenzoil- peroksidom (DBP)



Svojstva

Velika elastičnost na niskim temperaturama.

Energija veze Si-O veća je od energije veze C-C i zato je ova vrsta gume stabilnija prema termičkoj i oksidacijskoj razgradnji.

Nije otporan materijal na djelovanje kiselina i baza. Skuplji tipovi materijala.

- **upotreba u temperaturnom području: -70 do 250 °C**

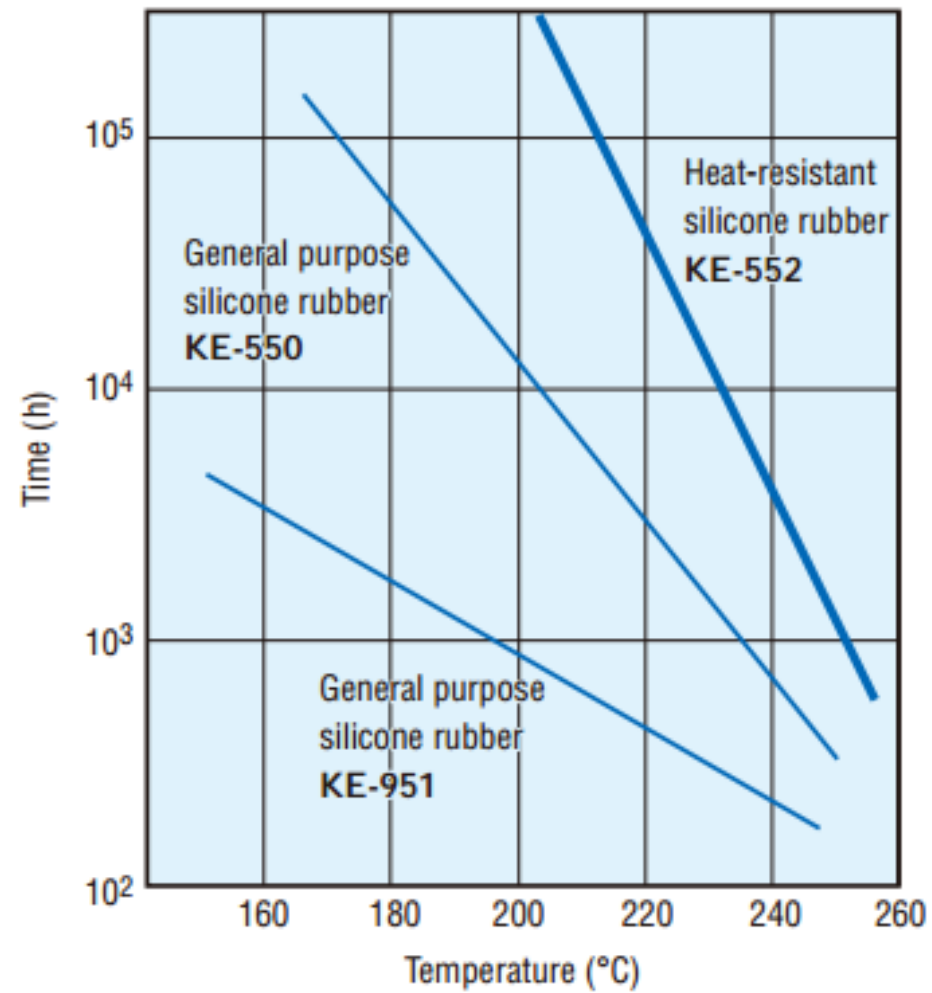
(čak do 500 °C pri kratkoj izloženosti)

Silikonska guma **otporna je na visoke temperature**, permanentno **do 180 °C**, a u kraćem periodu **do 250 °C i više**

- stabilnost silikonske gume na 150 °C: može se jako dugo upotrebljavati na ovoj temperaturi bez ikakve promjene svojstava.
- stabilnost silikonske gume na 200 °C: više od 10000 h
- stabilnost silikonske gume na 350 °C: kraći periodi

Operating life of silicone rubber in high-temperature conditions

(Operating life defined as the time at which elongation at break is 1/2 that of the initial value)



Even among general purpose silicone rubbers, heat resistance varies depending on the rubber formula, curing agent, and other factors.

Silikonska guma **otporna je na niske temperature:**

- većina guma gubi elastičnost na -20 do -30 °C, dok su silikonske gume stabilne u temp. rasponu **od -60 do -70 °C**
 - neke vrste silikonskih guma stabilne su u kraćem vremenskom periodu **na -100 °C**
 - ima dobru elastičnost na niskim temperaturama
-
- silikonska guma ima hidrofobni karakter, apsorbira vrlo malo vode i ona vrlo brzo ispari, silikonska guma može biti uronjena u vruću vodu dugo vremena bez promjene u mehaničkim svojstvima (stupanj apsorpcije vode iznosi samo 1 %)
 - **otporna je na ozon**
 - **na povišenim temperaturama i u atmosferi kisika silikonska je guma otpornija na radijaciju od bilo kojeg drugog polimera**

Silikonska guma otporna je na motorna ulja, otapala i razne kemikalije na povišenim temperaturama.

Biološki je inertna i zato se koristi u medicini.

Nema mirisa niti okusa. Zapaljenjem ne postaje toksična.

Može se vezati na mnoge materijale: staklo, keramiku, metale te na ostale polimerne materijale.

Dobra postojanost prema ozonu, djelovanju vrućeg zraka i ultraljubičastog zračenja.

Postojanost prema kemikalijama - može se poboljšati uvođenjem supstituenata koji sadrže fluor.

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	slaba
otpornost na niske temperature	odlična
otpornost na atmosferske utjecaje	odlična
otpornost na ozon	odlična
otpornost na povišene temperature	odlična
otpornost na plamen	dobra

Primjena

- izrada brtvi za hladnjake i zamrzivače, sušionike, transformatore
- za brtvljenje prozora i vrata aviona
- proizvodnja cijevi za vrući zrak i kisik
- izolacija žica i kabela
- industrija medicinske opreme i uređaja (dijelovi injekcija, cijevi za transfuziju krvi, maske za kisik)

Glavni proizvođači: Wacker, Dow Corning, Momentive, Shin-Etsu, Evonik, and BlueStar.



Oil and chemical resistance of common methyl vinyl silicone rubber

	Type of oil/chemical	Immersion conditions	Change in properties					
		°C x h	Hardness points	Weight %	Volume %	Tensile strength %	Elongation %	
Oil	ASTM #1 oil	150 x 168	-10		+10	-10	-10	
	ASTM #3 oil	150 x 168	-25		+40	-20	-20	
	GM Hydramatic Fluid	94 x 70	-35		+35	-40	-5	
	Ford Brake Fluid	150 x 72	-20		+15	-60	-40	
	Diesel Fuel	50 x 168	-30		+105	—	—	
	Gasoline	23 x 168	-20		+165	—	—	
	Skydrol 500A Fluid	70 x 168	-5		+10	-10	+5	
	Motor oil (SAE #30)	175 x 168	-8		-8	-70	-65	
Chemical	Acid	Conc. Nitric acid	25 x 168		+10	+10	-80	30
		7% Nitric acid	25 x 168		< 1	< 1	-50	-30
		Conc. Sulfuric acid	25 x 168		Dissolves	Dissolves	Dissolves	Dissolves
		10% Sulfuric acid	25 x 168		< 1	< 1	0	0
		Acetic acid	25 x 168		+3	+4	-20	+10
		5% Acetic acid	25 x 168		+2	+2	-20	+10
		Conc. Hydrochloric acid	25 x 168		+3	+4	-40	-20
	Alkali	10% Hydrochloric acid	25 x 168		+2	+2	-50	-50
		10% Sodium hydroxide solution	25 x 168		-2	-1	-10	0
		2% Sodium hydroxide solution	25 x 168		< 1	< 1	0	0
		Conc. Ammonia water	25 x 168		+2	+1	-30	+10
	Other	10% Ammonia water	25 x 168		+2	+2	-20	0
		Water	25 x 168		< 1	< 1	0	0
			100 x 70		< 1	< 1	-10	-10
70 x 168				+1	< 1	-10	+10	
3% Hydrogen peroxide solution	25 x 168		< 1	< 1	0	+20		

DRUGI DIO PREDAVANJA:

13. studenog 2023.

20. studenog 2023. seminar u 14:00, predavanje u 14:30

27. studenog 2023. nema predavanja

18. prosinca drugi kolokvij

15. i 22. siječnja 2023.

- seminarski radovi

Raspored izlaganja bit će definiran u prosincu.