

# DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

**Ljerka Kratofil Krehula**  
**krehula@fkit.hr**

Primjeri otpornosti različitih materijala  
prema različitim tipovima degradacije:  
utjecaj strukture polimernih materijala  
na njihova svojstva

## **Klasifikacija guma i njihovo označavanje**

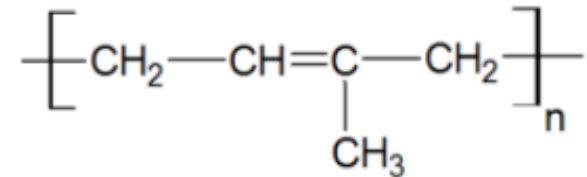
### **Standard ASTM D1418 – opća klasifikacija guma**

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

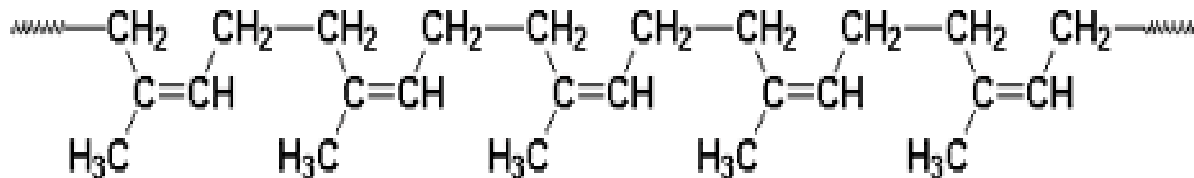
<https://www.astm.org/Standards/D1418.htm> Standard Practice for Rubber and Rubber Latices—Nomenclature

# POLIIZOPREN (IR), R gume



## cis-1,4-poliizopren

- sastoji se od smjese izomernih struktura, vrlo sličan prirodnom kaučuku (**prir. kaučuk >99 % cis-1,4-poliizoprena**)
- sintetski poliizopren:
  - **96-98 % cis-1,4-poliizoprena (Ti katalizator)**
  - **90-92 % cis-1,4-poliizoprena (alkil-Li inicijator)**
- zbog razlika u strukturi između prirodnog kaučuka i sintetskog poliizoprena, postoje razlike u obradi i vulkanizaciji



**Poliizopren**

Prirodni kaučuk i sintetski poliizoprenski kaučuk dobro se miješaju s različitim vrstama ulja, punila, antioksidansa i sredstvima za vulkanizaciju pa je moguće dobiti materijal za različite primjene.

Prirodna guma i sintetska poliizoprenska guma elastomeri su s niskom cijenom, a imaju brojna dobra svojstva:

- **dobru otpornost na zamor materijala** (mogu se koristiti za izradu pokretnih dijelova koji rade na niskoj i sobnoj temperaturi)
- **odličnu vlačnu čvrstoću, lomno produljenje i otpornost na abraziju**
- **upotreba u temperaturnom području: od -50 °C do +100 °C**

**Prirodna guma ima bolju čvrstoću, a sintetski poliizopren ima bolju otpornost prema niskim temperaturama.**

Prirodni kaučuk sadrži prirodne nečistoće koje mogu utjecati na svojstva proizvoda i preradljivost. Sintetski poliizopren ima bolju otpornost prema atmosferskim utjecajima i lakše se prerađuje.

I prirodna guma i sintetski poliizopren otporni su na utjecaj vode, organskih kiselina, alkohola i ketona, ali je ipak za takve namjene još prikladnija i otpornija EPDM guma.

Nisu otporni na nepolarna otapala.

Imaju slabu otpornost na visoke temperature i plamen, a nisu otporne ni na ozon zbog prisutnosti dvostrukih veza u svojoj strukturi (mjesto podložna degradaciji).

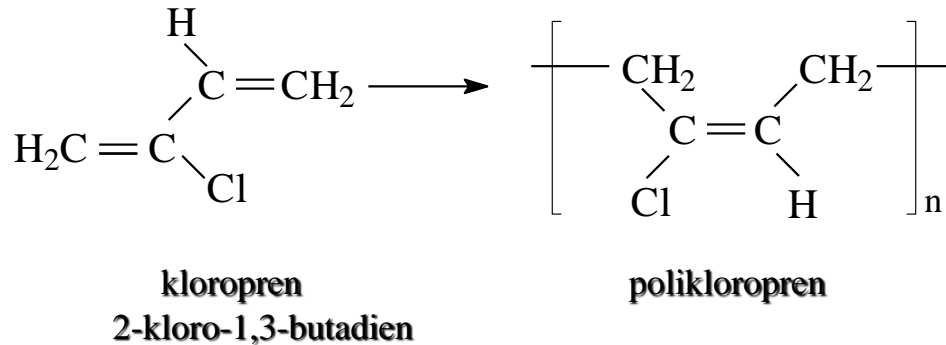
Degradacija se očituje kao cijepanje polimernih lanaca i uzrokuje slabljenje mehaničkih svojstava.

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

# POLIKLOROPREN (CR), R gume

## 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

## 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>

## FLUORIRANI KAUČUK (FKM, CFM), M GUME

- zasićen je i sadrži C-F veze, koje su jače od C-C i C-H veza
  - rezultat je **stabilan polimer** koji podnosi ekstremne temperature i otporan je na kisik i ozon, ulja i otapala
  - ubraja se u najskuplje tipove kaučuka, upotreba samo u ekstremnim uvjetima
- ❖ priprema se kopolimerizacijom **viniliden-fluorida -  $\text{VF}_2$**  s nekim od **fluoralkena** (tetrafluoretilen - TFE, heksafluorpropilen - HFP)

viniliden fluorid, VF<sub>2</sub>      CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>

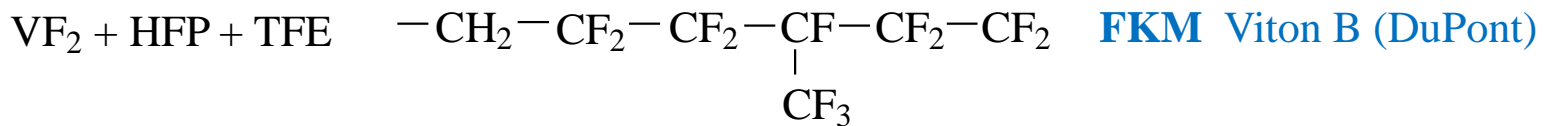
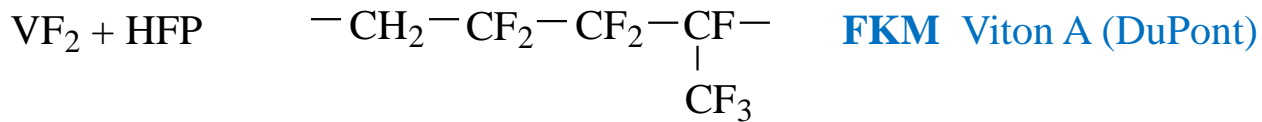
tetrafluoretilen, TFE      CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>

heksafluorpropilen, HFP       $\begin{array}{c} \text{CF}_2=\text{CF} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$

- ❖ reakcijska smjesa pored viniliden-florida može sadržavati i dva različita fluoralkena (tipovi **FKM**)
- ❖ prvi fluorirani elastomer, koji je imao svojstva kaučuka, bio je kopolimer viniliden-florida i **klor**trifluoretilena (tip **CFM**)

## Komercijalni tipovi

- kopolimeri heksafluorpropilena (spojeva bez klora) s vinilidenfluoridom – FKM



- kopolimer trifluorkloroetilena s viniliden fluoridom – CFM



- alternirajući kopolimer propilena i tetrafluoretilena (**FEPM**) - vrlo postojan prema visokim temperaturama te prema djelovanju oksidacijskih sredstava i polarnih otapala

## Svojstva FKM vulkanizata

Upotrebljavaju se za izradu predmeta i dijelova od kojih se traži izvanredna izdržljivost kroz dugo vremensko razdoblje, dugotrajna otpornost prema visokim temperaturama oko 200 °C i korozijskom djelovanju okoline, odlikuju se dobrom elastičnošću na niskim temperaturama

- **upotreba u temp. području: od -20 do 230 °C**  
(čak do 300 °C u kratkom vremenskom periodu)

230 °C	3000 sati
260 °C	1000 sati
290 °C	240 sati
315 °C	48 sati

- **pri primjeni na jako visokim temperaturama, mora se izbjegavati veliko mehaničko opterećenje ovih guma**
- **izuzetna otpornost na plamen, starenje, ozon i oksidacijska sredstva**
- FKM i CFM otporni su na kemikalije: mineralne kiseline, ulja, goriva, maziva

# Primjena

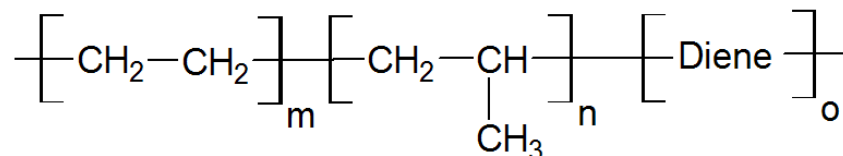
- glavna primjena: u proizvodnji brtvi za dijelove različitih postrojenja (uređaji za podmazivanje, hidraulički uređaji) te za izradu brtvenih prstena za brodske i avionske motore i pogonske uređaje svemirskih brodova
- upotreba kao izolatora - dalekovodi

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



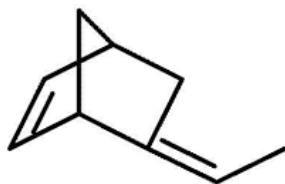
## Etilen-propilen-dienski kaučuk, EPDM, M GUME

- udio propilena 20-70 %, udio diena 4-8 %



Izbor diena, pomoću kojih se u etilen-propilenski kaučuk mogu uvesti dvostruke veze, ovisi o nekoliko čimbenika:

- najvažnije je da prilikom polimerizacije **reagira samo jedna od dvostrukih veza diena** da bi druga ostala slobodna i spremna za reakciju sa sumporom za vrijeme vulkanizacije
- od malobrojnih diena, koji su za tu reakciju tehnički važni, takve specifične zahtjeve vrlo dobro ispunjava etiliden-norbornen, a nešto slabije i trans-1,4-heksadien

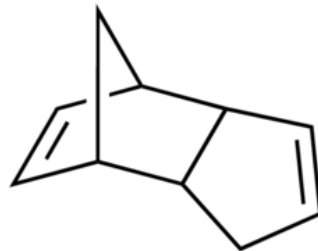


etiliden-norbornen



1,4-heksadien

- najlošiji u tom pogledu je diciklopentadien **jer ne postoji dovoljna razlika u reaktivnosti njegovih dvostrukih veza**



diciklopentadien

- **kod EPDM terpolimera, sadržaj diena obično je 4-5 %, najviše do 8 %**



## Svojstva

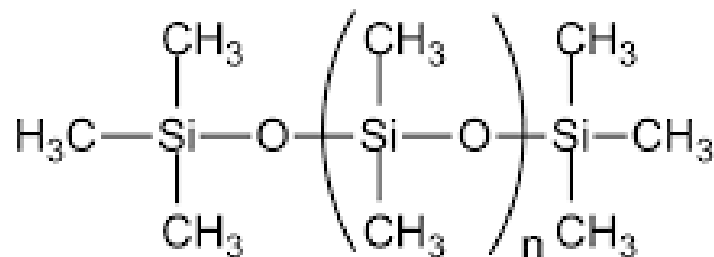
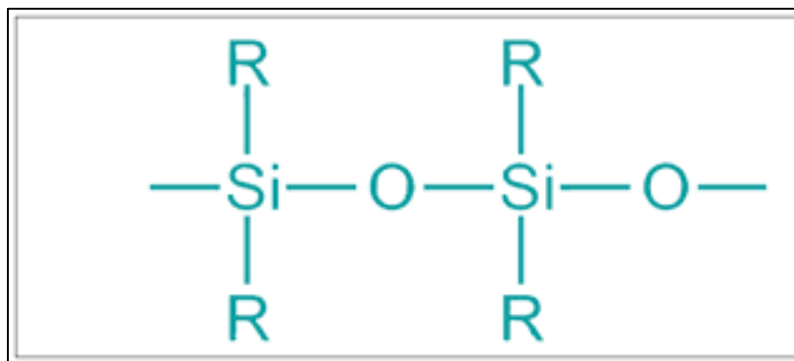
- **upotreba u temp. području: od -45 do 150 °C**
- **EPDM ima odličnu otpornost prema povišenim temperaturama, ozonu, atmosferskim utjecajima i starenju,**
- **Ima dobru otpornost prema niskim temperaturama**
- ne tako visoka čvrstoća
- dobra otpornost prema kemikalijama
- **odlična otpornost prema vrućoj vodi i pari – najotpornija guma prema utjecaju vruće vode i pare**

**Primjena:** cijevi za prolaz vruće vode i pare,  
gumeni dijelovi u doticaju s kemikalijama

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

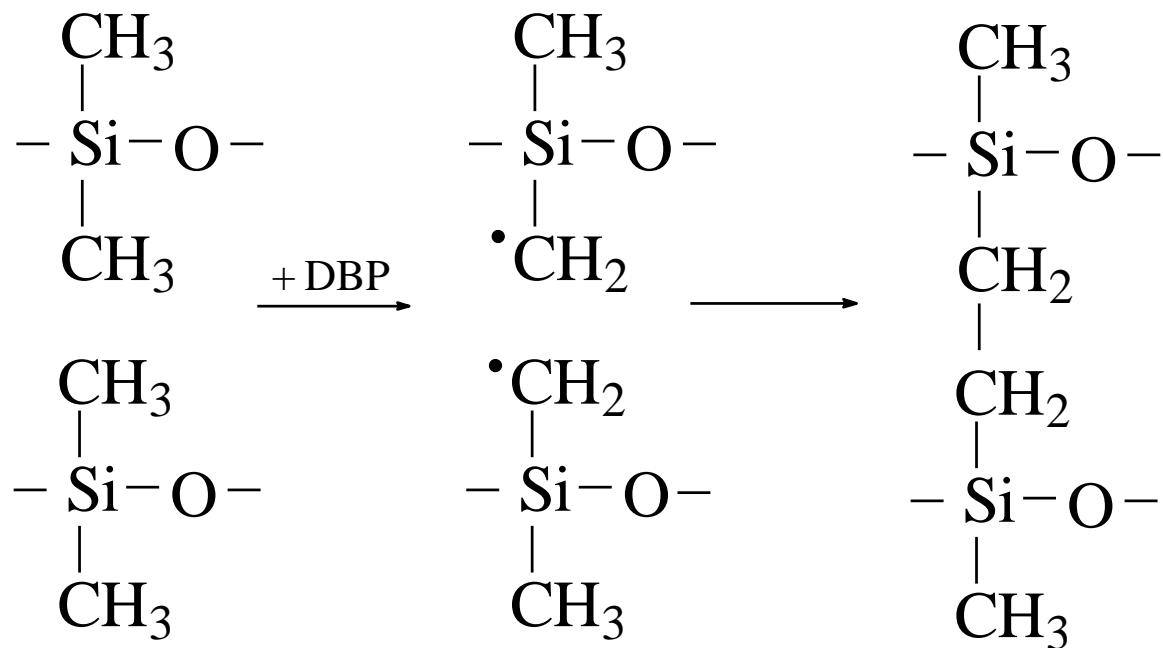
# SILIKONSKI KAUČUK, Q gume

Postoje i različite vrste silikonskih kaučuka (te vulkaniziranih kaučuka, tj. guma) koje imaju različite supstituente na glavnom lancu gdje se izmjenjuju silicij i kisik (Si-O).



poli(dimetil-siloksan)

-radikalna vulkanizacija dibenzoil- peroksidom (DBP)



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.

# 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**, jako dugo **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

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, BlueStar.





<b>Svojstvo</b>	
čvrstoća	odlična <b>IR</b>
otpornost na abraziju	odlična <b>IR</b>
otpornost na niske temperature	odlična <b>IR, Si</b>
otpornost na atmosferske utjecaje	odlična <b>EPDM, FKM, CSM, Si</b>
otpornost na ozon	odlična <b>EPDM, FKM, CSM, Si</b>
otpornost na povišene temperature	odlična <b>EPDM, FKM, Si</b>
otpornost na plamen	odlična <b>FKM, CR</b>

### Comparison of properties of various rubbers using natural rubber as a reference

