

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

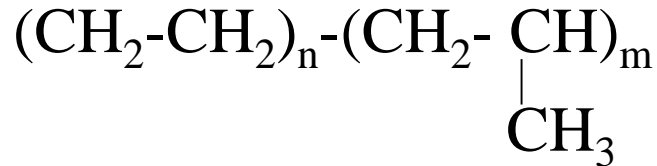
<https://www.astm.org/Standards/D1418.htm> Standard Practice for Rubber and Rubber Latices—Nomenclature

Chemical Name	Abbreviation		Trade Name
	ASTM D1418	ISO/DIN 1629	
M-class (rubbers having a saturated chain of the polymethylene type)			
Polyacrylate Rubber	ACM	ACM	-
Ethylene Acrylate	AEM	-	Vamac®
Chlorosulfonated Polyethylene Rubber	CSM	CSM	-
Ethylene Propylene Diene Rubber	EPDM	EPDM	-
Ethylene Propylene Rubber	EPM	EPDM	-
Fluorocarbon Rubber	FKM	FPM	Viton®
Tetrafluorethylene Propylene Copolymer	FEPM	FEPM	-
Perfluorinated Elastomer	FFKM	-	Kalrez®
O-class (rubbers having oxygen in the polymer chain)			
Epichlorohydrin Rubber	CO	CO	-
Epichlorohydrin Copolymer Rubber	ECO	ECO	-
R-class (unsaturated hydrogen carbon chain)			
Butadiene Rubber	BR	BR	-
Chloroprene Rubber	CR	CR	Neoprene
Isobutene Isoprene Rubber (Butyl Rubber)	IIR	IIR	-
Isoprene Rubber / Natural Rubber	IR	IR	-
Nitrile Butadiene Rubber (BUNA-N)	NBR	NBR	-
Styrene Butadiene Rubber (BUNA-S)	SBR	SBR	-
Hydrogenated Nitrile	HNBR	-	-
Q-class (with Silicone in the main chain)			
Fluorosilicone Rubber	FVMQ	FMQ	-
Methyl Vinyl Silicone Rubber	VMQ	VMQ	-
U-class (with carbon, oxygen and nitrogen in the main chain)			
Polyester Urethane	AU	AU	-
Polyether Urethane	EU	EU	-

<https://practicalmaintenance.net/wp-content/uploads/Information-on-Elastomers.pdf>

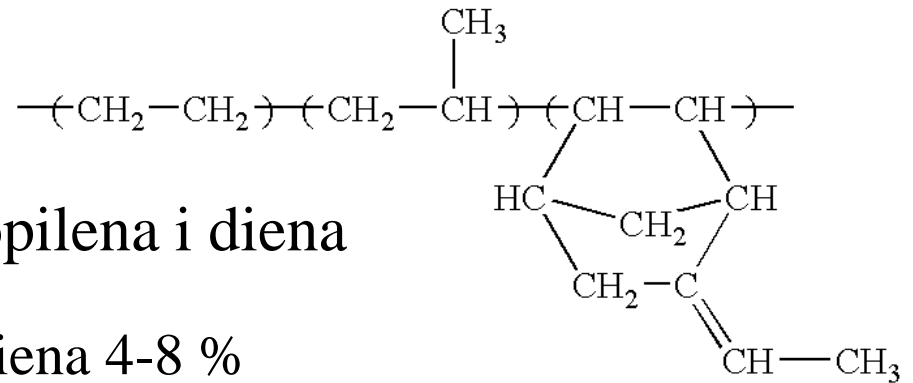
M gume - zasićeni polimetilenski lanac

- **EPM** – kopolimer etilena i propilena



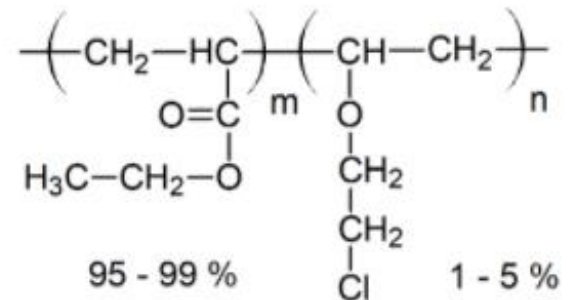
- dobivanje: kontinuiranom polimerizacijom u otopini, u suspenziji ili u plinskoj fazi
- ne može se vulkanizirati pomoću sumpora, već samo uz perokside
- izvanredno postojan prema starenju (djelovanju kisika i ozona)
- vrlo dobra otpornost prema kiselinama, bazama i polarnim otapalima
- glavni nedostatak: slabo se veže na tekstilnu podlogu i metale
- upotreba: spremnici za kemikalije, cijevi za prolaz vruće vode

M gume



■ **EPDM** – kopolimer etilena, propilena i diena

- udio propilena 20-70 %, udio diena 4-8 %
- vrlo otporan materijal prema vremenskim utjecajima, ozonu, oksidaciji i toplini zahvaljujući niskom sadržaju dvostrukih veza
- upotreba u temp. području: od -45 do 150 °C



■ **ACM** – poliakrilna guma

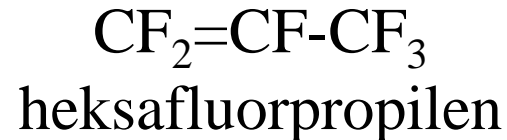
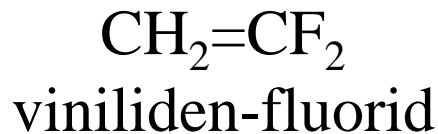
- kopolimer etil-akrilata i 2-kloretil vinil-etera (do 5 %)
- nastaje emulzijskom polimerizacijom akrilata u vodenom mediju ili polimerizacijom u suspenziji
- dobra postojanost prema starenju, temperaturnim promjenama i prema djelovanju vrućeg zraka
- upotreba u temp. području: od -10 do 150 °

M gume

■ **FKM** - fluoroelastomeri

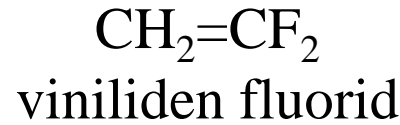
– kopolimer heksafluorpropilena i viniliden-fluorida

- ima vrlo nisku T_g
- velika otpornost prema toplini i plamenu, izuzetna otpornost na starenje, ozon, oksidacijska sredstva, ulja i brojne druge kemikalije
- izrazito postojan prema visokim temperaturama
- visoke je cijene
- upotreba u temp. području: od -20 do 230 °C (čak do 300 °C u kratkom vremenskom razdoblju)



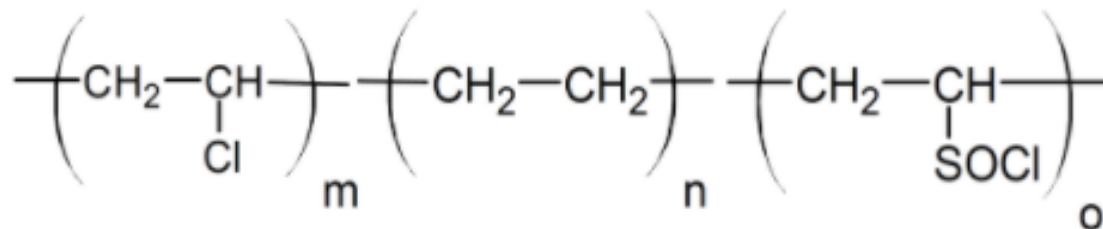
M gume

- **CFM** – kopolimer trifluorkloretilena i vinilden-fluorida



- **CSM** – klorosulfonirani polietilen

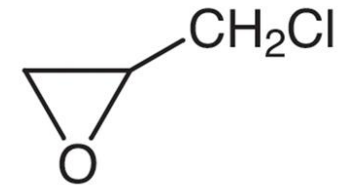
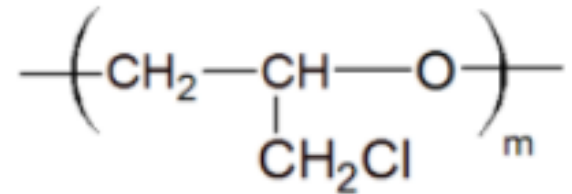
- nastaje kloriranjem polietilena niske gustoće u kloriranim otapalima uz obasjavanje ultraljubičastim svjetlom, uz istovremeno uvođenje SO_2
- vrlo dobra mehanička svojstva,
- vrlo je otporan prema habanju, djelovanju ulja i visokih temperatura
- otporan na ozon, na UV zračenje, na kemikalije
- upotreba: izrada cijevi, dijelova pumpi
- upotreba u temp. području od -20 do 125 °C



O gume - sadrže O u polimernom lancu

■ **CO** – poliepiklorohidrin

- nastaje polimerizacijom čistog epiklorohidrina



epiklorohidrin

■ **ECO** – kopolimer epiklorohidrina i etilen oksida

- nastaje kopolimerizacijom epiklorohidrina i etilenoksida

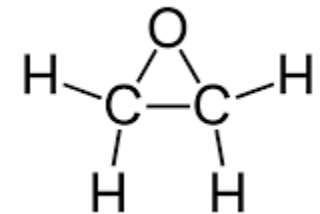
- vrlo se dobro obrađuje i oblikuje

- izvanredna otpornost prema djelovanju ulja

- nezapaljivost

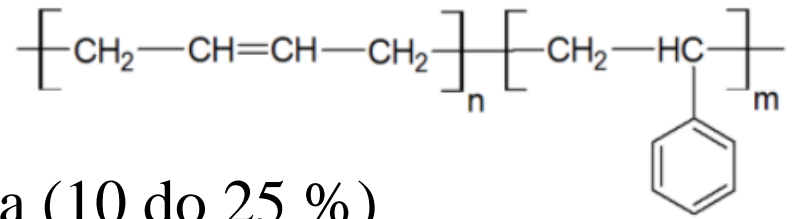
- dobra elastičnost na niskim temperaturama

- upotreba u temp. području: od -35 do 120 °C (do 150 °C kratko)



etilen oksid

R gume - nezasićeni ugljikov lanac



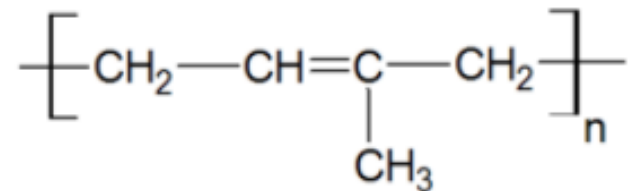
- **SBR** – kopolimer butadiena i stirena (10 do 25 %)
 - guma u širokoj upotrebi
 - dobra otpornost prema abraziji (uz dodatak prikladnih aditiva)
 - 50 % automobilskih guma izrađeno je od nekog tipa SBR-a
 - udio stiren/butadien utječe na svojstva polimera: s većim udjelom stirena, gume su tvrđe i manje elastične
 - upotreba u temp. području: od -25 do 100 °C

- **IR** – cis-1,4-poliizopren

- dobra mehanička svojstva

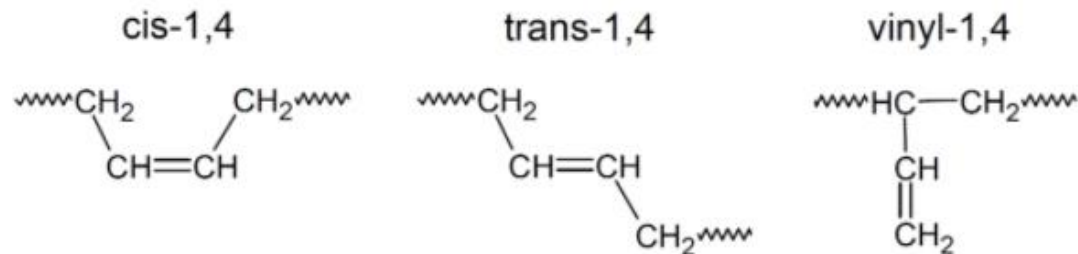
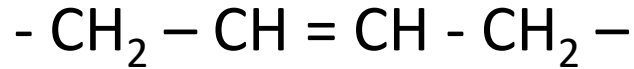
- dobra otpornost prema abraziji

- upotreba u temp. području: od -50 do 100 °C



R gume

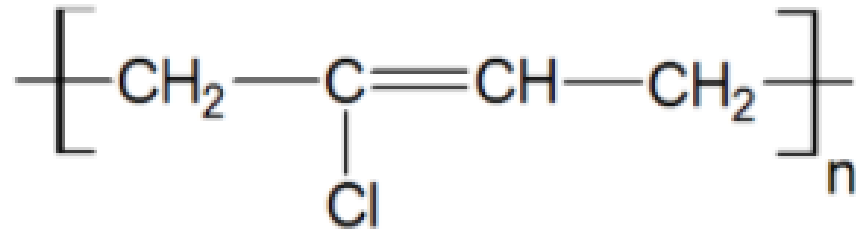
- **BR** – polibutadien (butadienska guma)



- nastaje polimerizacijom u otopini
- T_g ovisi o udjelu 1,2-polibutadiena u smjesi
- smjesa s mnogo cis-1,4-polibutadiena ima niži T_g
- izvanredna otpornost prema habanju
- vrlo dobra elastičnost
- postojanost na niskim temperaturama
- max. temperatura upotrebe: 70 °C

R gume

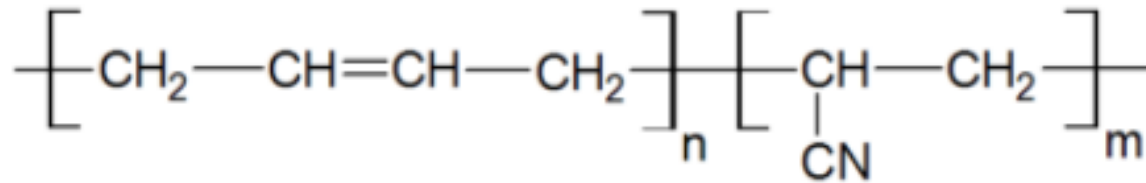
- **CR** – polikloropren (*Neopren*, DuPont)



- nastaje radikalskom polimerizacijom u vodenim emulzijama, (radikalska emulzijska polimerizacija 2-kloro-1,3-butadiena).
- široka upotreba
- dobra otpornost prema ozonu, mineralnim uljima i abraziji
- odlična otpornost prema plamenu
- upotreba u temp. području: od -35 do 100 °C

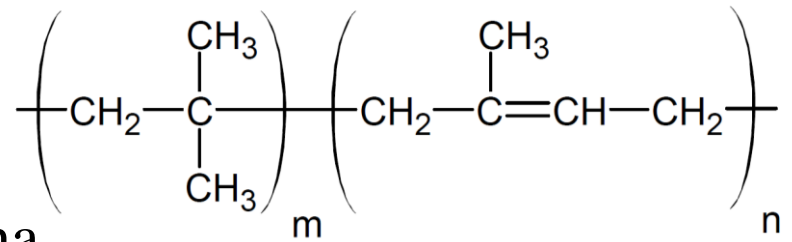
R gume

- **NBR** – kopolimer butadiena i akrilonitrila (15 do 45 %)



- nastaje kopolimerizacijom u vodenim emulzijama
- polimerizacijom pri nižoj temperaturi manje je razgranat, sadrži manje bočnih lanaca
- otpornost prema uljima, mastima i aromatskim otapalima
- dobra otpornost prema abraziji
- upotreba u temp. području: od -25 do 100 °C

R gume

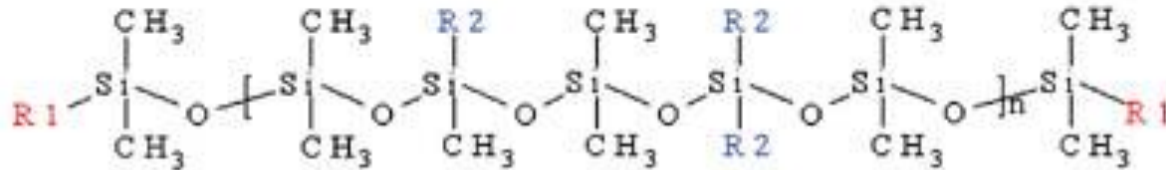


■ **IIR** – kopolimer izobutilena i izoprena

- polimerizacija izobutena u prisutnosti 2 – 3% izoprena, uz AlCl_3 kao katalizator i metilen-klorid kao otapalo
- mali sadržaj dvostrukih veza izoprenskih molekula – može podnijeti dužu izloženost visokim temperaturama
- mala brzina prolaza plinova (zračnice za gume)
8 x manja od prolaza kroz prirodni kaučuk
- toplinska postojanost
- otpornost prema kisiku, ozonu i atmosferilijama
- sposobnost zaustavljanja vibracija
- otpornost prema vlazi i kemikalijama
- upotreba u temp. području: od -50 do 120 °C

Q gume - sadrže Si u polimernom lancu

- **MQ** – dimetil silikonska guma (važan predstavnik ovih guma)



R₁ = (OH, vinyl, alkyl, phenyl, etc.)
R₂ = (methyl, phenyl, alkyl, vinyl, etc.)

- mala ovisnost viskoznosti o temperaturi
- velika elastičnost na niskim temperaturama
- stabilna guma prema termičkoj i oksidacijskoj razgradnji
- dobra fleksibilnost na niskim temperaturama
- otpornost prema kemikalijama (to se može poboljšati dodatkom supstituenata koji sadrže fluor)
- postojanost prema ozonu i UV zračenju, visokim temperaturama
- upotreba u temp. području: -70 do 250 °C (čak do 500 °C pri kratkoj izloženosti)

- ne podliježe degradaciji i smanjenju molekulske mase za vrijeme prerade (vulkanizacija pri višim T)
- bubri u ugljikovodičnim otapalima
- skoro potpuno inertna prema polarnim otapalima
- prilikom trenja razvija mnogo topline

T gume – sadrže S u polimernom lancu

- T – polialkilen sulfid



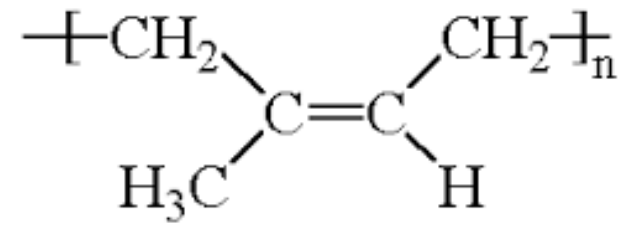
- gume otporne na ulja

U gume - sadrže C, O i N u polimernom lancu (poliuretanske gume)

- poliesterski (AU) i polieterski uretani (EU)
- velika prekidna čvrstoća, otpornost prema abraziji
- dobra otpornost prema oksidaciji, ozonu, alifatskim otapalima, prema organskim uljima
- slaba otpornost prema povišenim temperaturama
- upotreba u temp. području: od -40 do 90 °C

PRIRODNI KAUČUK

R gume - nezasićeni ugljikov lanac

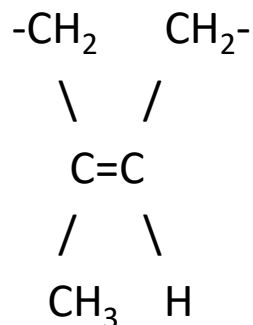


- **Kaučuk** - prirodna ili sintetska makromolekula koja se kemijskim reakcijama prevodi u umreženu strukturu dajući proizvod nazvan **guma**
- Prirodni kaučuk - iz drveta kaučukovca (*Hevea brasiliensis*)
- Makromolekulska struktura - izoprenske molekule koje se ponavljaju $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$
- Prirodni je kaučuk u potpunosti **cis-1,4-poliizopren**
- Potpuno je biorazgradljiv

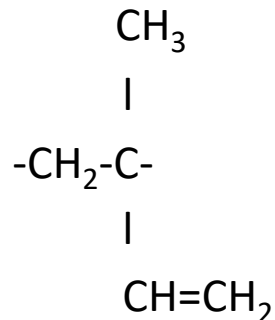
- Slični proizvodi: gutaperka i balat (sokovi tropskog drveća, skrutnu se na zraku – tvrdi od prirodnog kaučuka), konfiguracija im je trans-1,4-poliizopren
- Razlike u konfiguraciji molekula - razlike u svojstvima
- Prirodni kaučuk elastomernih je karakteristika, a gutaperka i balat krute su tvari koje mekšaju tek na temp. višoj od 80 °C

Zbog prisutnosti dvostruke veze u svakoj izoprenskoj molekuli mogu nastati ove konfiguracije polimera:

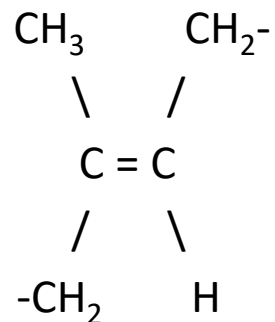
- **Cis-1,4-poliizopren**



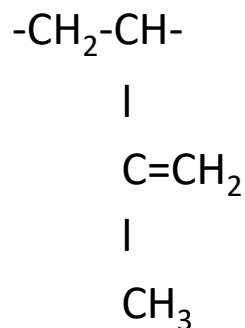
- **1,2-poliizopren**



- **Trans-1,4-poliizopren**



- **3,4-poliizopren**



Dobivanje prirodnog kaučuka

- Urezivanjem u koru drveta kaučukovca dobiva se mliječni sok- **LATEKS**
- Sustav urezivanja je Y ili V
- Lateks se skuplja u posudice u kojima se nalazi mala količina natrijevog sulfita ili amonijake vode koji sprečavaju koagulaciju i obojenje
- Svježi lateks prerađuje se u sirovi kaučuk ili se koncentrira i takav upotrebljava



Prerada lateksa

1. Odvajanje mehaničkih nečistoća
2. Sijanje kroz gruba sita i razrjeđivanje vodom
3. *koagulacija dodatkom kiselina*: može biti octena kiselina, a obično se koagulira dodatkom 50 dijelova 1 %-tne mravlje kiseline na 1000 dijelova razrijeđenog lateksa
ili koagulacija dodatkom soli (kalijev sulfat, aluminijev sulfat)

- Odvojeni talog obrađuje se kroz sustav valjaka
- Dobiveni proizvod sadrži 4 % vlage i suši se toplim zrakom, nakon sušenja ima žućkastu boju
- **Lošije** su vrste kaučuka **smeđe boje**



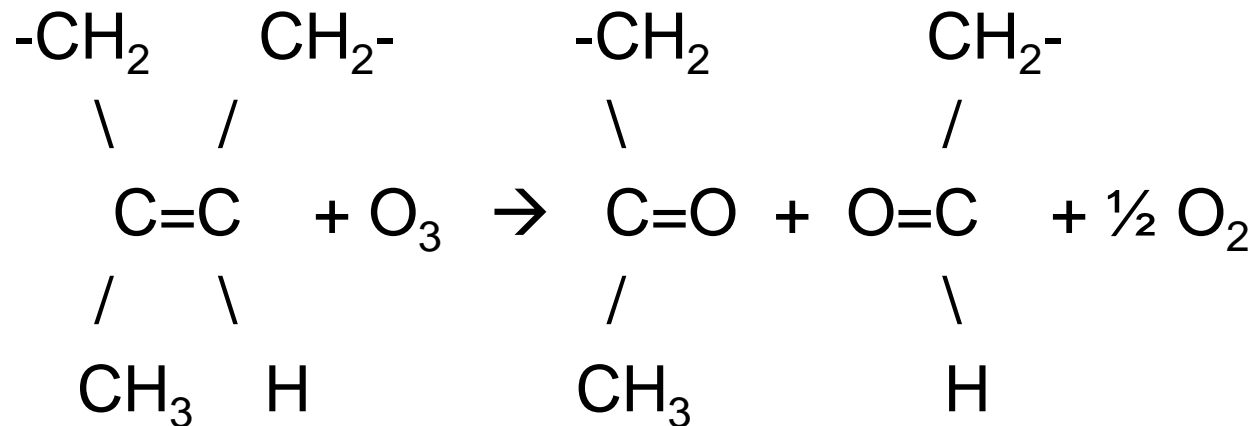
Svojstva prirodnog kaučuka

- na niskim je temperaturama krhak i lomljiv, a na višim od 100 °C voskasto je mekan
- na temperaturama nižim od 10 °C, djelomično se kristalizira
- topljivost sirovog kaučuka u organskim otapalima dosta je slaba, a povećava se smanjenjem njegove molekulske mase kemijskim ili fizičkim metodama
- najbolja otapala su benzen i drugi aromatski ugljikovodici i ugljik-disulfid
- mnoge tvari otapaju se ili lako dispergiraju u njemu - sumpor, boje, pigmenti, ulja itd.
- prirodni kaučuk - podliježe reakcijama adicije na dvostrukoj vezi i supstitucije na metilnim ili metilenskim skupinama
- popratne pojave kemijskih reakcija - procesi umrežavanja, degradacije, ciklizacije ili cis-trans-izomerizacije
- dvostruke veze u poliizoprenskim molekulama lako reagiraju s kisikom ili ozonom što dovodi do nepoželjnih procesa depolimerizacije
- tragovi metala - Cu, Mg, posebno Fe - povećavaju brzinu oksidacije i razgrađuju kaučuk uz nastajanje mekanog, ljepljivog produkta

- Prikladan je za primjenu na niskim temperaturama te na sobnoj temperaturi
- Ima dobra mehanička svojstva (prekidna čvrstoća, lomno produljenje) i otpornost prema abraziji u cijelom mogućem temperaturnom području njegove upotrebe od -50 °C do +100 °C.
- Prirodni kaučuk ima u sebi različite prirodne nečistoće i njegova molekulska masa jako ovisi o karakteristikama pojedinog stabla kaučukovca što ima utjecaja na konačna svojstva gume i mogućnosti njezine primjene.
- Slaba otpornost prema plamenu, atmosferskim uvjetima, oksidaciji i ozonu – slabljenje mehaničkih svojstava.
- Upotreba: izrada antivibracijskih nosača, spojnice, opruga, ležajeva, gumenih traka i ljepila.

- **Antioksidansi** - tvari koje i u malim količinama zaustavljaju proces oksidacije u lateksu, kaučuku ili gumi – fenoli, krezoli, primarni produkti reakcije aldehida ili ketona s aminima itd.
- **Antiozonanti**- derivati kinolina, furana

Djelovanje ozona - stvaraju se primarni ozonidi koji zatim stvaraju karbonilne spojeve koji naglo smanjuju molekulsku masu polimera:



- stvaraju se mehaničke mikropukotine i druga oštećenja materijala koja slabe mehanička svojstva
- dodatkom kristalinih voskova (migriraju na površinu proizvoda stvarajući zaštitni film) moguće je spriječiti utjecaj ozona

Derivati prirodnog kaučuka

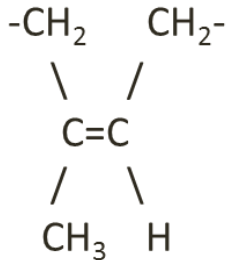
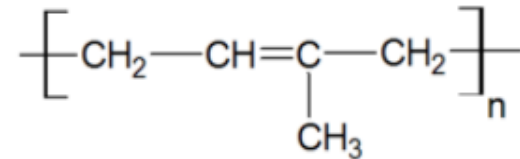
- **Ciklizirani kaučuk** dobiva se zagrijavanjem prirodnog kaučuka s aromatskim sulfonskim kiselinama ili solima (2-4 sata na 125-145 °C)
- proces se provodi i s lateksom uz dodatak sumporne kiseline i zagrijavanjem nekoliko sati na 100 °C
- izoprenske molekule djelomično se cikliziraju uz nastajanje produkata sa šesteročlanim prstenom
- produkt se upotrebljava kao dodatak prirodnom kaučuku za povećanje tvrdoće, za pripravu očvršćivača za lakove i premaze, impregnaciju itd.

- **Depolimerizirani kaučuk** viskozna je tekućina dobivena zagrijavanjem kaučuka na 150-200 °C uz prisustvo kisika iz zraka i tiola ili disulfida
- upotrebljava se kao omekšivač za gumu, ljepilo i dodatak mineralnim uljima

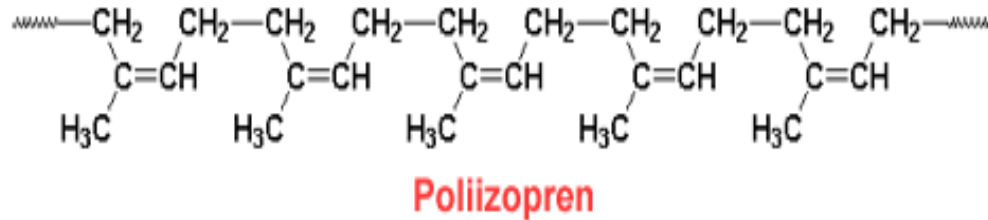
- **Cijepljeni kaučuk** dobiva se polimerizacijom vinilnih monomera u otopini ili lateksu prirodnog kaučuka
- Reakcija se provodi s metil-metakrilatom, stirenom, vinil-acetatom i esterima akrilne kiseline uz peroksidne inicijatore
- Elastomerna komponenta osigurava elastičnost i udarnu žilavost, a vinilni polimer krutost, tvrdoću i laku preradljivost
- Upotrebljava se za izradu dijelova električnih armatura, utičnica, kućišta itd., a u formi lateksa kao sredstvo za povezivanje gume s PVC-om, tekstilom i kožom

POLIIZOPRENSKI KAUČUK (IR)

R gume - nezasićeni ugljikov lanac



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

Dobivanje poliizoprena: priprema se *polimerizacijom u otopini*:

Polimerizacija izoprena:

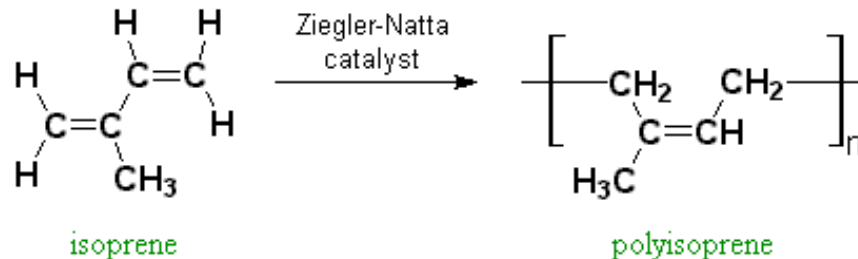
1. uz titanove katalizatore $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Ziegler-Natta)

2. pomoću alkil-litija kao inicijatora uz ugljikovodična otapala

1. postupak: Ti katalizator - modificiran s namjerom povećanja aktivnosti katalizatora radi smanjenja potrebne količine katalizatora, povećanja konverzije i lakše izolacije polimera iz smjese

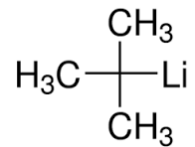
- prije polimerizacije, u reakcijskoj se posudi priprema katalizator (Ziegler-Natta) na $T = -10$ do $+10$ °C pri čemu se komponente otapaju u otapalu uz snažno miješanje

- u dobivenu otopinu dodaje se otopina izoprena koji se nakon 4 sata na $T = 10$ do 40 °C prevede u polimer uz 90 %-tnu konverziju



- nakon prekinute reakcije, u polimeru zaostaju tvari koje utječu na njegovu razgradnju i time na svojstva i smanjenje molekulske mase. Te zaostale tvari trebaju se deaktivirati prije uklanjanja otapala i daljnje prerade polimera; deaktivatori su alkalijski alkoholati ili amini

2. polimerizacija pomoću alkil-litij inicijatora (najčešće butil-litij) provodi se lako



- inicijator se dodaje otopini monomera u kojoj ostaje otopljen za vrijeme reakcije, ne stvara neželjene nusprodukte i provodi se gotovo do potpune konverzije
- ovako dobiveni poliizopren ima vrlo usku raspodjelu molekulskih masa

Svojstva:

- poliizopreni dobiveni Ziegler-Natta polimerizacijom i alkil-litij polimerizacijom razlikuju se u reološkim svojstvima: npr. kod injekcijskog prešanja litijev poliizopren teče bolje od Zieglerovog tipa
- poliizoprenski kaučuci imaju niži modul i veće izduženje nego prirodni kaučuk.

Upotreba:

- razlikuje se ovisno o postupku dobivanja: sintentski poliizopren uz Ti katalizator upotrebljava se u svim područjima primjene prirodnog kaučuka dok se drugi tip uz Li inicijator koristi u kombinaciji s drugim sintetskim kaučucima (SBR i NBR)

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)
- **dobru 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