



FKITMCMXIX

ELASTOMERI

ak. god. 2024./2025.

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

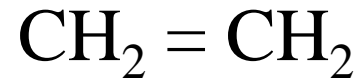
ETILEN-PROPILEN KOPOLIMER (EPM)

**ETILEN-PROPILEN-DIENSKI KOPOLIMER
(EPDM)**

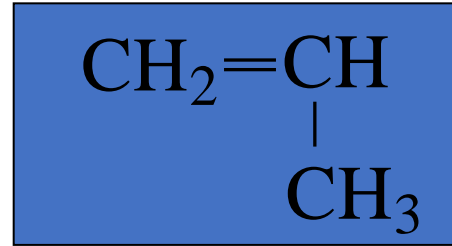
M gume

Monomeri:

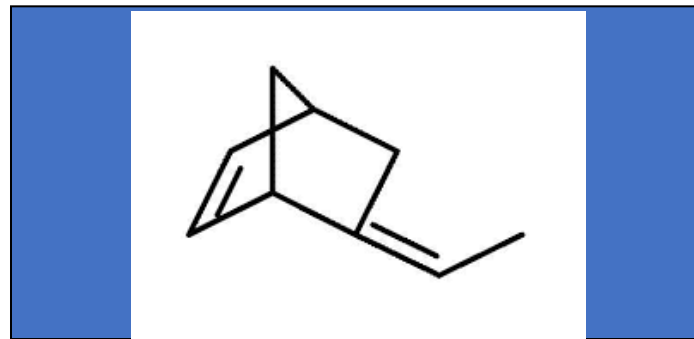
- etilen



- propilen

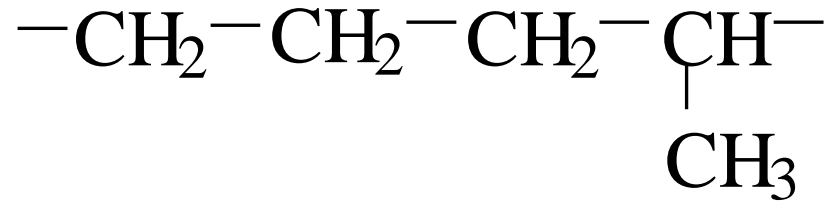


- etilidennorbornen

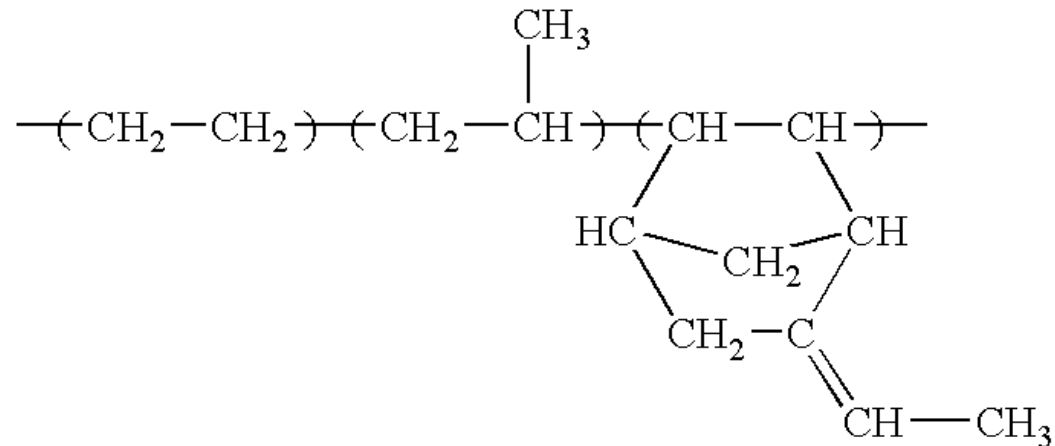


Polimeri:

EPM



EPDM



- za razliku od homopolimera etilena i propilena, kopolimer tih dvaju monomera (**etilen-propilen kopolimer, EPM**) posjeduje svojstvo elastomera
- etilen-propilenski kaučuk proizvodi se u industrijskom mjerilu od 1963. godine
- lanci su zasićeni i imaju odličnu otpornost na toplinu kao i na kemijska sredstva
- često se uz etilen i propilen u reakcijsku smjesu za polimerizaciju dodaje i neki dien, spoj kojim se u polimer uvode dvostruke veze (nastaje **etilen-propilen-dienski kopolimer, EPDM**) pa se olakšava kasnija vulkanizacija

• Etilen-propilenski kaučuk (EPM), M gume

- omjer etilena i propilena od 60:40 do 80:20

Monomeri su nasumično raspoređeni što rezultira kopolimerima amorfnog tipa. Polimeri s višim sadržajem etilena imaju bolju vlačnu čvrstoću i lakše se prerađuju.

Porastom sadržaja propilena poboljšavaju se uvjeti miješanja, a porastom sadržaja etilena bolji su uvjeti ekstruzije

EPM se dobiva se kontinuiranom *polimerizacijom u otopini* ili *polimerizacijom u suspenziji*

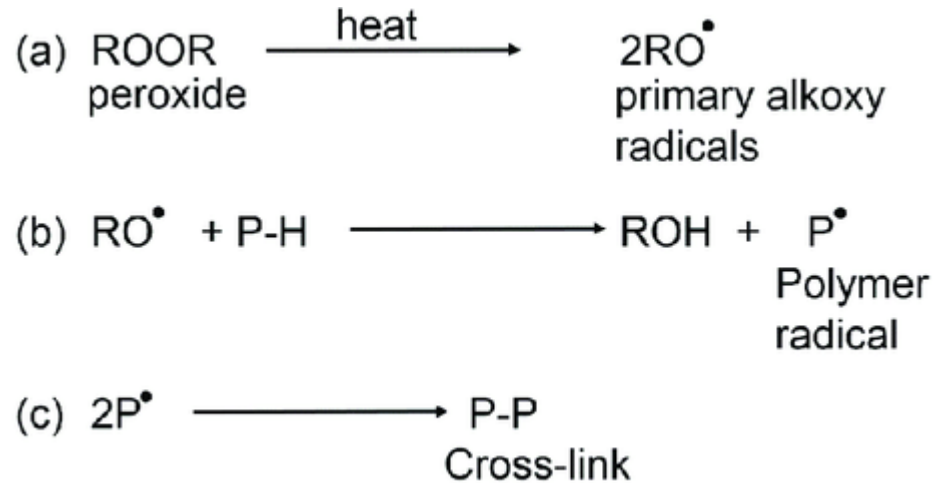
1. *polimerizacija u otopini*: kao otapalo upotrebljava se pentan ili heksan, a provodi se na temperaturi od 30 do 60 °C; i pored kratkog vremena reakcije (do 1 sat) postiže se relativno visoka konverzija monomera u polimer (80 %)

2. polimerizacija u suspenziji:

- kao katalizator u oba tipa polimerizacije, služi Ziegler-Natta katalizator koji se za tu reakciju sastoji od vanadijevih spojeva VCl_4 i $VOCl_3$ i alkilaluminij-halogenida
- za vrijeme polimerizacije, vanadij se lako reducira i ubrzo može postati neaktivan.

Zbog toga se, uz katalizator, u reakcijsku smjesu dodaju i sredstva (npr. heksaklorciklopentadien) koja oksidiraju vanadij u više oksidacijsko stanje i tako produžuju djelotvornost katalizatora.

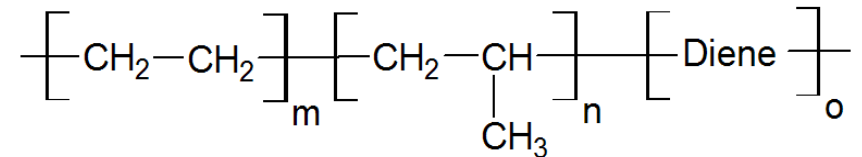
- etilen-propilenski kaučuk ne može se vulkanizirati pomoću sumpora, već samo uz peroksid



https://www.researchgate.net/figure/Peroxide-vulcanization-mechanism-a-hemolytic-decomposition-of-peroxide-b-hydrogen_fig1_339051915

- zbog toga što takav kaučuk ne sadrži dvostruke veze, a ne sadrži ih ni njegov vulkanizirani produkt, izvanredno je postojan prema starenju, tj. djelovanju kisika ili ozona
- otpornost etilen-propilenskog kaučuka prema kiselinama, bazama i polarnim otapalima također je vrlo dobra
- glavni je nedostatak što se slabo veže na tekstilne podloge i na metale pa se zbog toga ne može primijeniti u konfekcioniranju, tj. u sastavljanju predmeta od kaučuka i drugih materijala

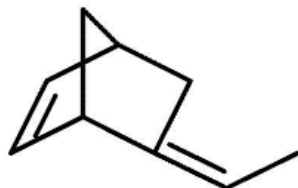
• Etilen-propilen-dienski kaučuk, EPDM, M gume



- 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

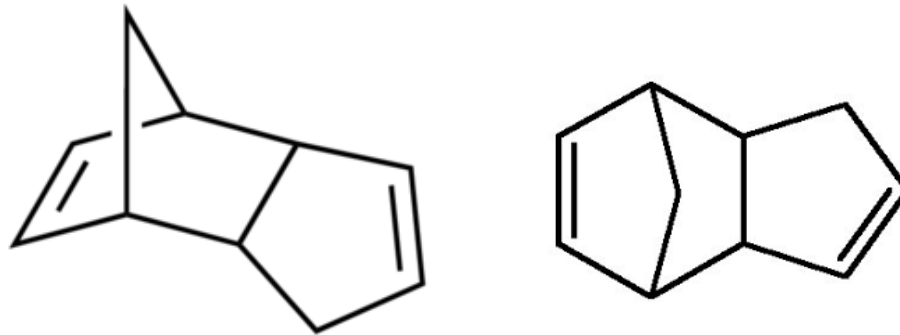


etiliden-norbornen



1,4-heksadien

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



diciklopentadien

- **kod EPDM terpolimera, sadržaj diena obično je 4-5 %, najviše do 8 %**
- vulkanizira se sumporom, tiazolima ili sulfonamidima, tiuramom i ditiokarbamatom

Svojstva

- **upotreba u temperaturnom području: od -45 do 150 °C**
- **EPDM ima odličnu otpornost prema povišenim temperaturama, ozonu, atmosferskim utjecajima i starenju, 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**

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

Upotreba

- u proizvodnji spremnika za kemikalije (kiseline, lužine, soli, oksidacijske otopine, polarna otapala), specijalne brtve, mase za brtvljenje prozora na vozilima
- cijevi za prolaz vruće vode, vrućeg zraka ili rashladnih sredstava te u oblaganju kabela, za izradu izolacijskih slojeva, izolaciju ravnih krovova itd.
- EPDM se koristi kao modifikator plastike (polimerne mješavine plastomera i elastomera)



EPDM je široko prihvaćen u primjenama za izolaciju vodiča zbog svoje otpornosti na ozon, kisik, toplinu, hladnoću i vlagu. Osim ovih prednosti, EPDM pokazuje *dobru mogućnost prerade ekstruzijom* s relativno niskom razinom ulja kao aditiva i glinom kao punilom.

Za najbolju otpornost prema starenju potreban je sustav stvrdnjavanja koji se postiže peroksidom (veći udio sredstva za vulkanizaciju daje tvrđe gume).

EPM i EPDM izvorno su se smatrali posebnim vrstama guma. Međutim, pronašli su veliku upotrebu u raznim područjima. Takva je široka upotreba ovog elastomera povezana s njegovom jakom otpornošću prema atmosferskim uvjetima. Jedino glavno područje primjene gume u koje nije u potpunosti prodrla EPM i EPDM guma automobilske su gume.

EPM i EPDM polimeri također su podložni kemijskim modifikacijama.

Postoje postupci halogeniranja EPM-a i EPDM-a.

Važna primjena uključuje graftiranje (cijepljenje) lanaca plastomera na glavni lanac EPM-a ili EPDM-a. tako nastali graft kopolimeri mogu služiti za modifikaciju plastomera (npr. polistiren ili poliamid) elastomerom, tj. kao kompatibilizatori za povezivanje plastomera i elastomera.



M gume - zasićeni polimetilenski lanac

FLUORIRANI KAUČUK
(FKM i CFM)

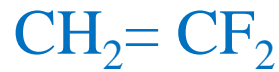
FLUORIRANI KAUČUK (FKM, CFM), M gume

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 - VF_2
s nekim od
fluoralkena (tetrafluoretilen - TFE, heksafluorpropilen - HFP)

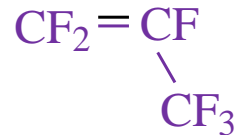
viniliden fluorid, VF₂



tetrafluoretilen, TFE



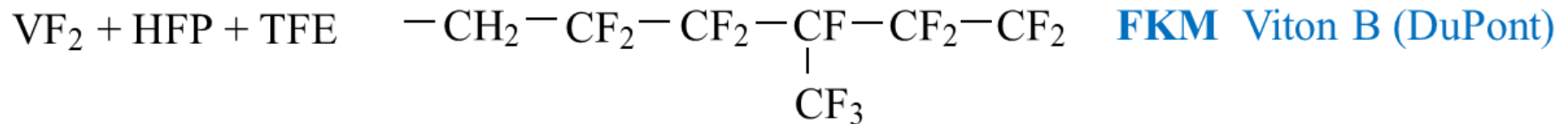
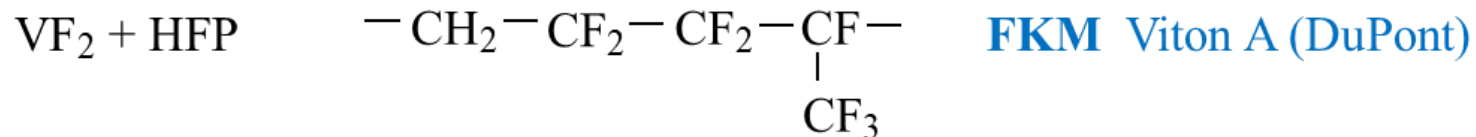
heksafluorpropilen, HFP



- ❖ reakcijska smjesa, osim viniliden-florida, može sadržavati i dva različita fluoralkena (tipovi **FKM**)
- ❖ radikalska polimerizacija provodi se u emulziji, radikalskom kopolimerizacijom na temperaturi od 20 do 80 °C i tlaku od 2 do 10 MPa; kao emulgatori služe određene vrste amonijevih soli, inicijatori su različiti peroksidi
- ❖ 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

Vulkanizacija

- ❖ kopolimerni fluorirani kaučuk vulkanizira se pomoću diamina, ditiola, peroksida i aromatskih dihidroksi- spojeva u kombinaciji s bazičnim metalnim oksidima
 - ❖ najčešće se upotrebljava heksametil-karbamat uz CaO ili MgO
- kada se kopolimeri viniliden fluorida (FKM) vulkaniziraju diaminima:
npr. etilendiamin karbamat (od 0,85 do 1,25 phr),
vulkanizacijski sustav sadrži metalne okside (MgO, CaO, PbO)

Vulkanizacija se odvija u dva koraka: 1. na temp. 150 -180 °C, 30 min
2. na temp. 200 - 260 °C, 10 sati

Najbolje punilo je čađa, udio: 20 phr

Svojstva FKM vulkanizata

Upotrebljavaju se za izradu predmeta i dijelova od kojih se traži izvanredna izdržljivost tijekom dugog vremenskog razdoblja, 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**

- ograničena otpornost na vodenu paru i vruću vodu

- 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



M gume - zasićeni polimetilenski lanac

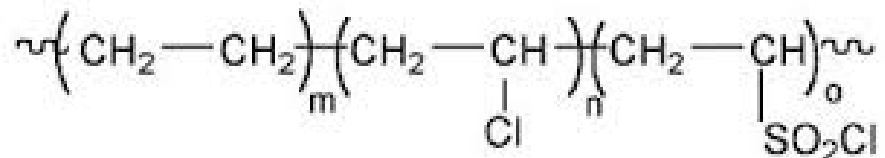
KLORSULFONIRANI
POLIETILENSKI KAUČUK (CSM)

Dobivanje

- **kloriranjem polietilena niske gustoće**

- u kloriranim otapalima uz obasjavanje ultraljubičastim svjetlom, radikalskim mehanizmom

- u otopinu se istovremeno uvode *klor i sumporov dioksid*



Dobivanje - DuPont

- komercijalni naziv *Hypalon*
- sadrži 25 - 43 % klora i 0,8 - 1,5 % sumpora
- klorosulfonske grupe reaktivne su i olakšavaju vulkanizaciju
- 1 atom klora dolazi na svakih 7 atoma ugljika, a jedna SO₂Cl grupa na svakih 85 atoma ugljika

Vulkanizacija

- vulkanizira se pomoću oksida dvovalentnih metala (najčešće Mg i Pb) uz prisutnost organskih kiselina
- metalni oksid reagira sa sulfonskim grupama i formira umreženja *metal-sulfonat tipa* ($-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{SO}_2$)

Svojstva

- **zbog prisustva klora**, otporan je na vatru, ulja, jake kiseline, djelovanje mikroorganizama
- otporan je prema habanju, djelovanju visokih i niskih temperatura
- **upotreba u temp. području: od -20 do 125 °C**
- otporan je na ozon i kisik u svim koncentracijama, na UV svjetlo, na starenje, na korozivne kemikalije
- otpornost na trošenje i uzastopne deformacije
- **u odnosu na ostale tipove gume, CSM ima superiornu otpornost na utjecaj ozona i anorganskih kiselina**
- nepropusnost na plinove

Primjena

- cijevi i dijelovi za kemijske aparature (zbog otpornosti prema kiselinama) i rashladne uređaje
- izrada brtvi i različitih predmeta u automobilskoj industriji
- oblaganje žica i kabela izolacijskim slojem (za vanjske primjene zbog otpornosti na UV svjetlo)
- izrada ljepila i pokrovnih slojeva (antikorozijske prevlake)
- čamci

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	dobra
otpornost na plamen	dobra



HI-SEA



Informacije o prvom kolokviju:

- ponedjeljak, 4. studenog 2024.

- *Zagrepčanka*, Vijećnica 2

5 pitanja, svako po 10 bodova

1. grupa: od 13:15 do 14:15, abecednim redom: od 1 do 13

2. grupa: od 14:30 do 15:30, abecednim redom: od 14 do 26

Raspored po grupama nalazi se na sljedećim stranicama:

- 1. grupa:

Rbr.	JMBAG
1.	0125168499
2.	0125168665
3.	0125166816
4.	0125168777
5.	0125168670
6.	0125168569
7.	0125162586
8.	0125167007
9.	0125168483
10.	0125166751
11.	0125168387
12.	0125168436
13.	0125167306

- 2. grupa

14.	0125168889
15.	0125168873
16.	0125168415
17.	0125168847
18.	0125168392
19.	0125168735
20.	0125168457
21.	0125168574
22.	0125167080
23.	0125166821
24.	0125169914
25.	0125171428
26.	0125167215