



ELASTOMERI

ak. god. 2024./2025.

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

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	-

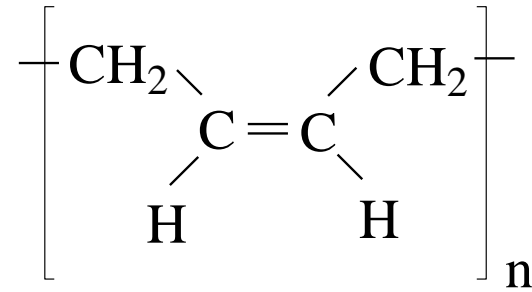
<https://practicalmaintenance.net/wp-content/uploads/Information-on-Elastomers.pdf>

R gume - nezasićeni ugljikov lanac

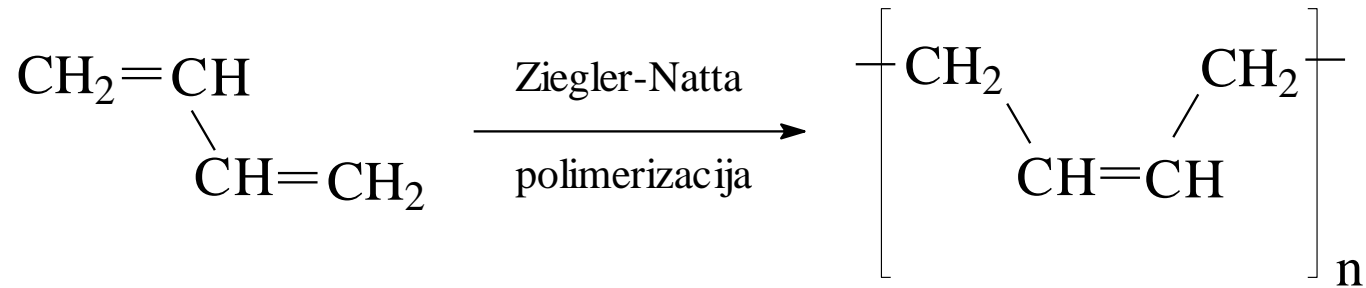
POLIBUTADIENSKI KAUČUK (BR)

POLIBUTADIENSKI KAUKČUK (BR)

Strukturna formula:



- dobiva se isključivo polimerizacijom u otopini



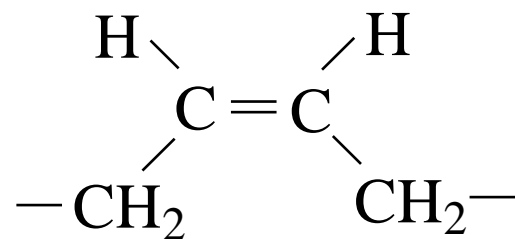
1,3 butadien

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

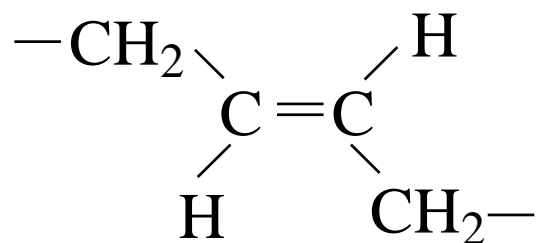
Prilikom polimerizacije butadiena nastaje smjesa različitih konfiguracija.

Prostorni raspored atoma ili skupina oko dvostruke veze omogućuje veći broj steričkih izomera

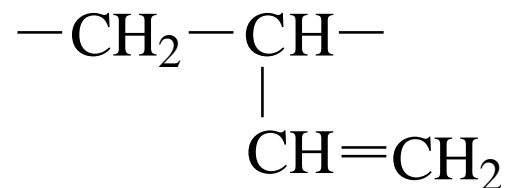
- *cis*-1,4-polibutadien



- *trans*-1,4-polibutadien



-1,2-polibutadien



(mogu nastati izotaktne, sindiotaktne i ataktne konfiguracije)

Korištenjem *različitih katalizatora* dobiva se polibutadien s različitim udjelima pojedinih struktura (konfiguracija).

Dobra svojstva polibutadiena postižu se samo kad se on sastoji od pretežno iste konfiguracije. Svojstva ovise i o molekulskoj masi (i raspodjeli mol. masa), o granatosti i umreženosti.

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 u otopini)
- 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*
- korištenjem miješanih otapala povećava se udio 1,2-strukture (npr. dodatak tetrahidrofurana u osnovno otapalo koje je heksan ili heptan)

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

- kobalt (II)-klorid u smjesi s alkil-aluminij-halogenidima
- kao otapalo koristi se aromatsko otapalo (benzen), a temperatura polimerizacije 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 u odnosu na postignute strukture proizvodnjom:

Staklište polimera znatno ovisi o udjelu 1,2-struktura pa je za smjese s većinskim udjelom *cis*-1,4-struktura niže od -90 °C. U tom je slučaju polibutadien dobrih elastomernih svojstava.

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.

Temperaturno područje upotrebe: od -60°C do 70 °C (neki tipovi do 100 °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)
- ako se usporedi s prirodnim i sintetskim poliizoprenom, pri trenju razvija manje topline
- prikladan je za vozne površine zimskih guma zbog svoje vrlo dobre elastičnosti i podatnosti na niskim temperaturama, tj. na niskim temperaturama, njegovi vulkanizati pokazuju izrazito dobru elastičnost
- upotrebljava se i u mješavinama s drugim kaučucima (prirodni, stiren-butadienski, kloroprenski)
- **nije prikladan za izradu brtvi** (u dodiru s uljima i mastima)
- otporan je na alkohole, glikole, kiseline i estere
- **primjer: BUDENE® 1207, Goodyear:**
postojan na niskim temperaturama, otporan na abraziju,
veliki udio cis-1,4-polibutadiena



R gume - nezasićeni ugljikov lanac

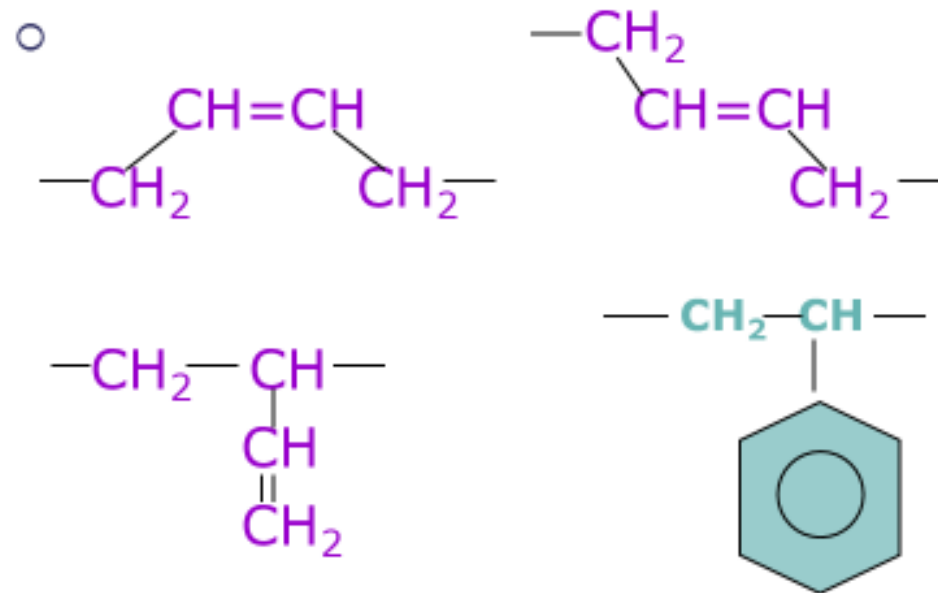
STIREN-BUTADIENSKI KAUCUK
(SBR)

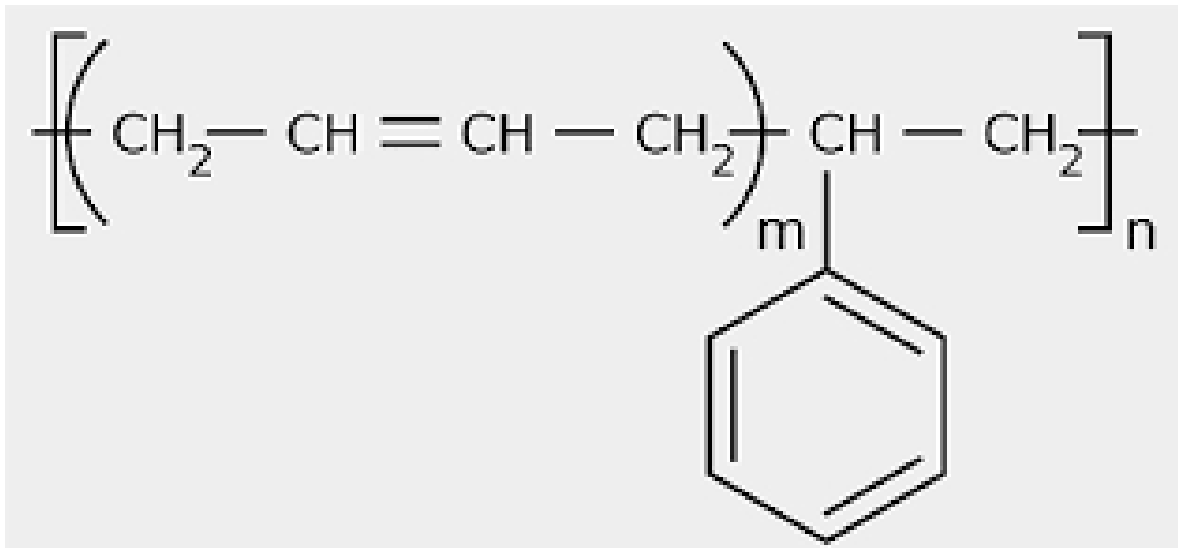
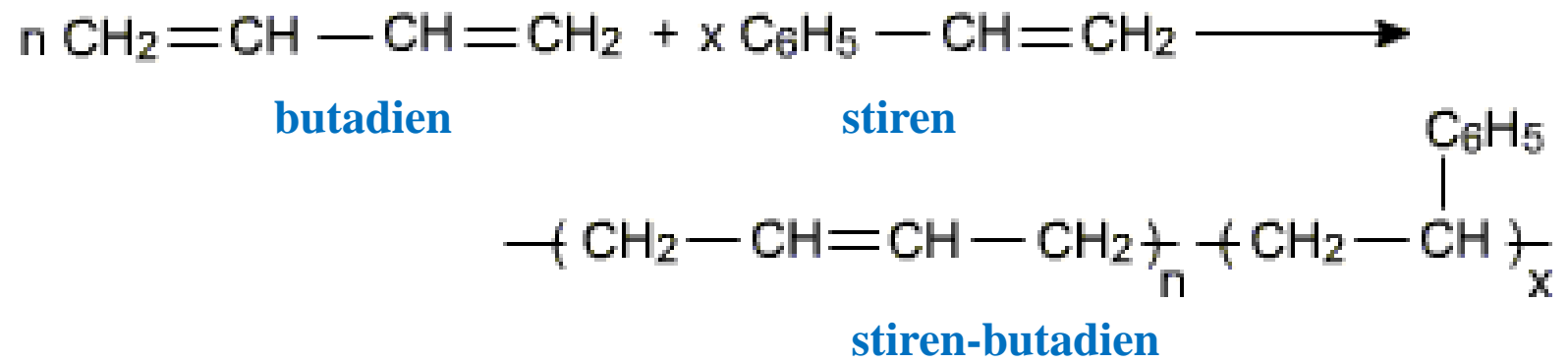
STIREN-BUTADIENSKI KAUČUK (SBR)

- sintetski kaučuk velike važnosti i upotrebe
- 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:





Dobiveni produkt sadrži od 25 do 30 % stirenskih jedinica koje su ravnomjerno raspoređene između jedinica butadiena koje se sastoje od oko 65 % *trans*-1,4, 18 % *cis*-1,4 i 17 % 1,2-struktura (ovo se odnosi na sadržaj butadienskih jedinica).

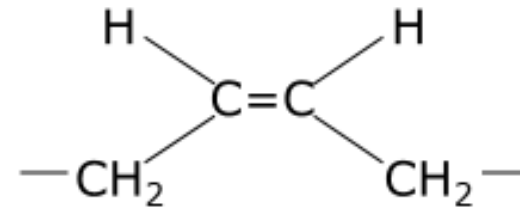
Zbog toga što nije prisutna samo jedna konfiguracija stiren-butadienski kaučuk amorfan je polimer i nema izrazito dobru vrijednost prekidne čvrstoće, ali se ta svojstva poboljšavaju nakon vulkanizacije i dodatkom ojačala (čađa ili bijela punila: silicijev dioksid, titanijev dioksid).

PROIZVODNJA SBR-a

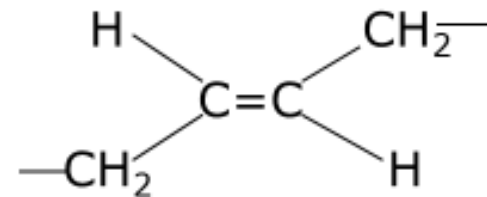
2 procesa:

- 1) Polimerizacija u emulziji
- 2) Polimerizacija u otopini

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

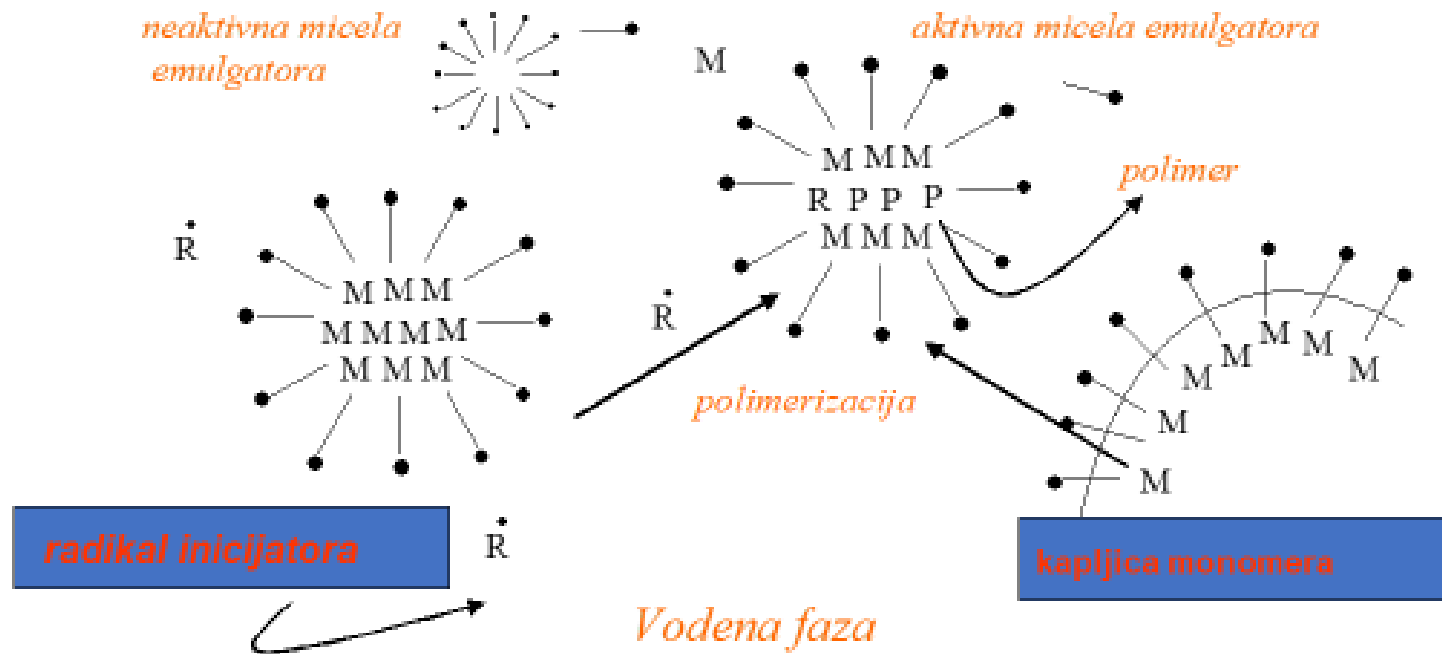


- Polimerizacijom u emulziji nastaje više *trans-struktura*



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

Karakteristike procesa: 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:** tert-butil-hidroperoksid
- **EMULGATORI:** sapuni smolnih kiselina (abijetinska kiselina)

Karakteristike procesa: 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

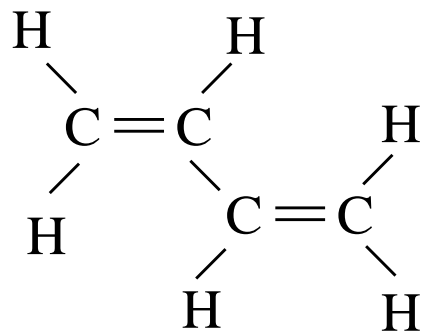
R gume - nezasićeni ugljikov lanac

NITRILNI KAUČUK (NBR)

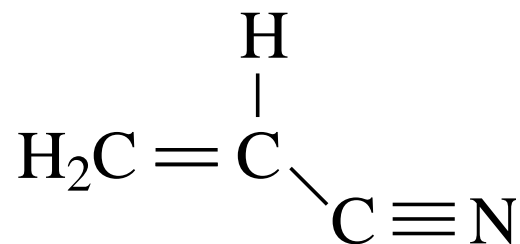
NITRILNI KAUČUK (NBR)

Proizvodi se u vodenim emulzijama

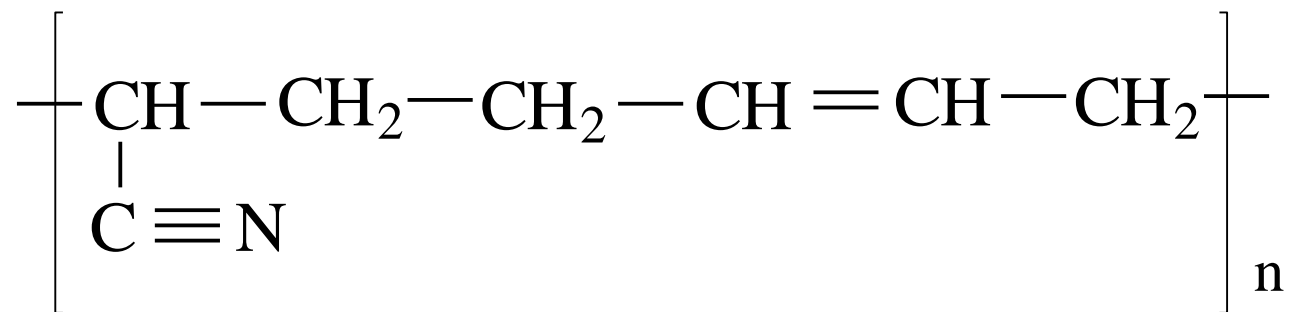
kopolimerizacijom dvaju monomera: *butadiena i akrilonitrila*



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.

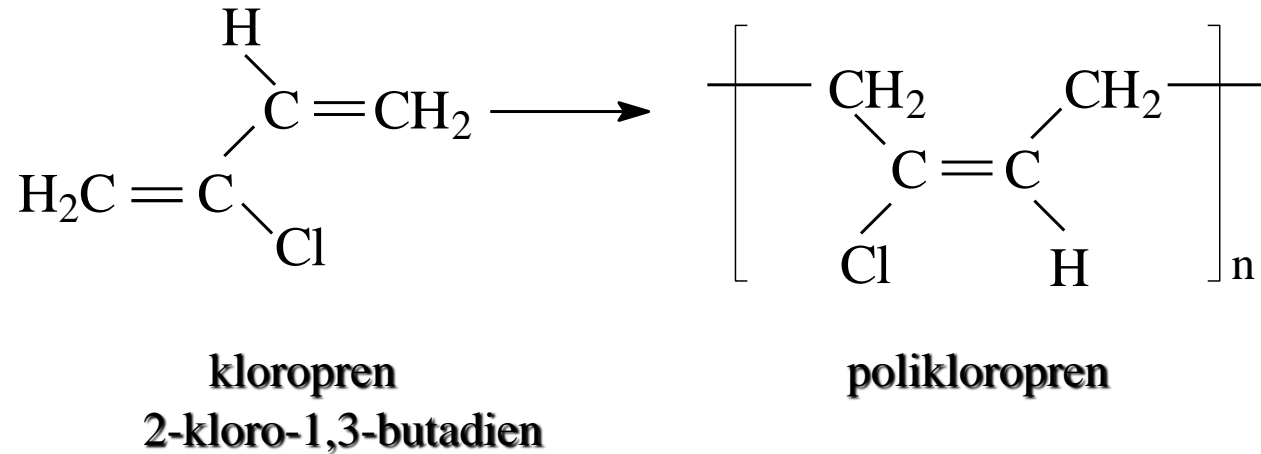
R gume - nezasićeni ugljikov lanac

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>

Literatura

1. Zvonimir Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
2. Maurice Morton, Rubber technology, Springer Science+ Business Media, Dordrecht, 1999.