

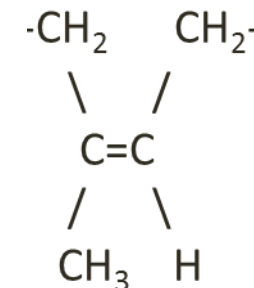
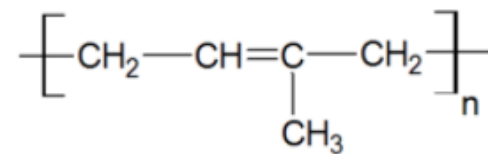
# ELASTOMERI

ak. god. 2020./2021.

**doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula**  
*krehula@fkit.hr*

# POLIIZOPRENSKI KAUČUK (IR)

# POLIIZOPREN (IR)



## cis-1,4-poliizopren

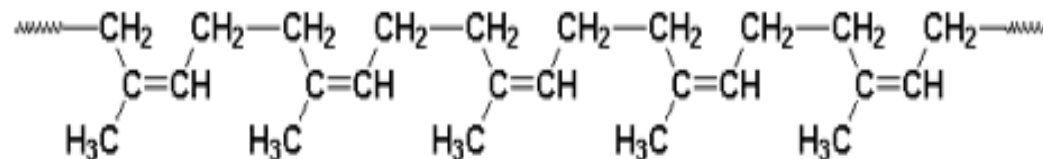
☛ sastoji se od smjese izomernih struktura, vrlo sličan prirodnom kaučuku (**prir. kaučuk >99 % cis-1,4-poliizoprena**)

☛ 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**

➤ Dobivanje poliizoprena: pripravlja 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

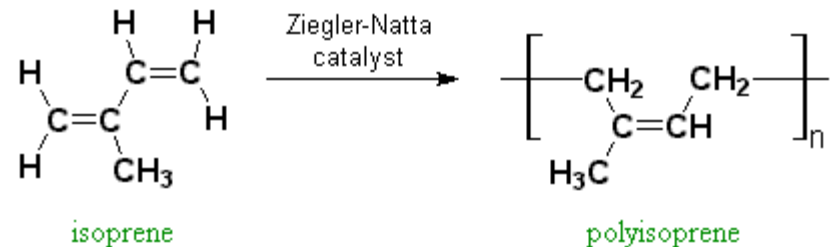
➤ prije polimerizacije u reakcijskoj se posudi pripravlja katalizator (Ziegler-Natta) na  $T = -10$  do  $+10$  °C pri čemu se komponente otapaju u otapalu uz snažno miješanje

➤ 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

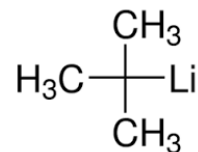
➤ nakon prekinute reakcije u polimeru zaostaju tvari koje utječu na njegovu razgradnju i time na svojstva i smanjenje molekulske mase

➤ zaostale tvari trebaju se deaktivirati prije uklanjanja otapala i daljnje prerade polimera

➤ deaktivatori su alkalijski alkoholi ili amini



2) polimerizacija pomoću alkil-litij (najčešće butil-litij) inicijatora 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 dobiven poliizopren karakteriziran je vrlo uskom raspodjelom molekulskih masa

## Svojstva:

- poliizopreni dobiveni Ziegler-Natta polimerizacijom i alkil litij polimerizacijom razlikuju se u reološkim svojstvima, zbog mikro- i makrostrukture: 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

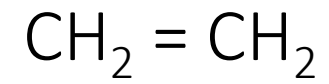


ETILEN-PROPILEN KOPOLIMER (EPM)

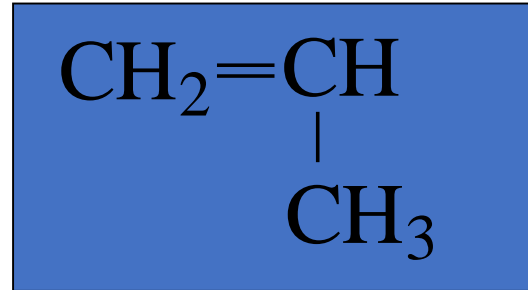
ETILEN-PROPILEN-DIENSKI KOPOLIMER (EPDM)

## Monomeri:

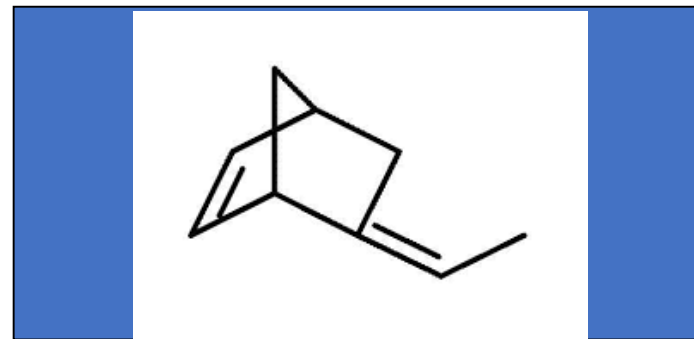
- etilen



- propilen

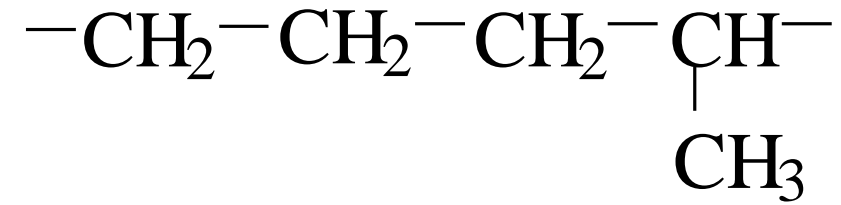


- etilidennorbornen

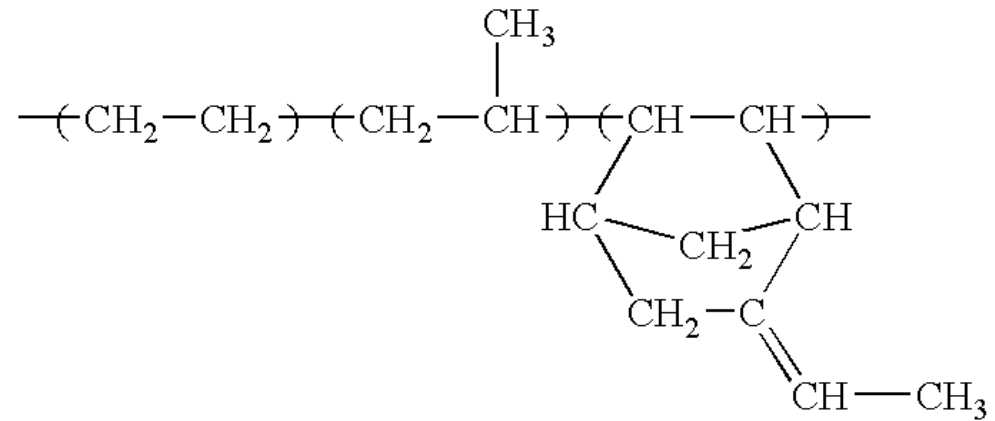


Polimeri:

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 izvrsnu 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 (**etilen-propilen-dienski kopolimer, EPDM**) pa se olakšava kasnija vulkanizacija

- Etilen-propilenski kaučuk, EPM

- omjer etilena i propilena od 60:40 do 80:20
- porastom sadržaja propilena poboljšavaju se uvjeti miješanja, a porastom sadržaja etilena bolji su uvjeti ekstruzije
- 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 30-60 °C; i pored kratkog vremena reakcije (do 1 sat) postiže se relativno visoka konverzija monomera u polimeru (80 %)

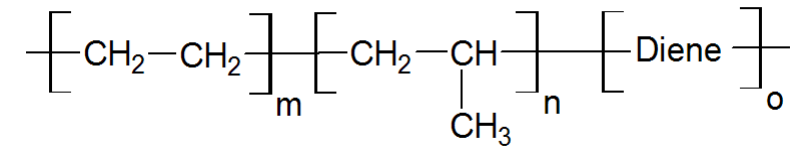
**2. polimerizacija u suspenziji:** nije potrebno neko posebno otapalo jer tekući propilen, koji se nalazi u suvišku, služi kao sredstvo za suspenziju

- 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
- zbog toga što takav kaučuk ne sadrži dvostruke veze, a i 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 nedostatak je što se slabo veže na tekstilnu podlogu i na metale pa se zbog toga ne može primijeniti u konfekcioniranju, tj. u sastavljanju predmeta od kaučuka i drugih materijala

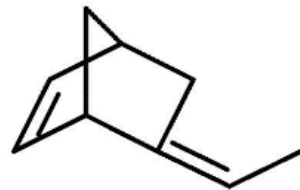
- Etilen-propilen-dienski kaučuk, EPDM



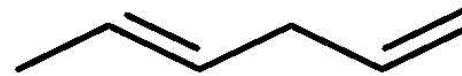
- udio propilena 20-70 %, udio diena 4-8 %

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



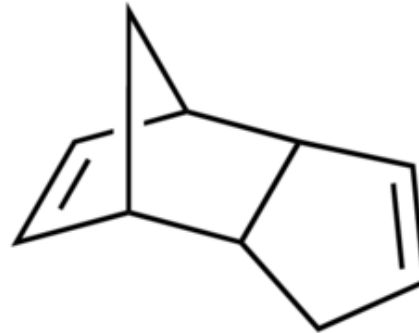
etiliden-norbornen



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 %
- vulkanizira se sumporom, tiazolima ili sulfonamidima, tiuramom i ditiokarbamatom

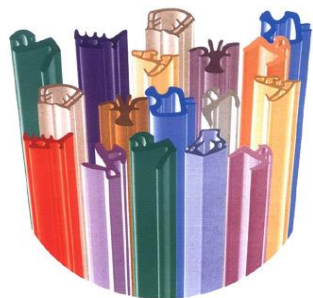
## Svojstva

- **upotreba u temp. 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

<b>Svojstvo</b>	
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)



## Informacije o 1. kolokviju:

- utorak, 10. studenog 2020.

- dvorana P2KM-19 (tamo gdje ste imali 1. predavanje iz kolegija „Elastomeri“)

- kolokvij će se pisati u 2 grupe, između grupa bit će pauza  
(30 min za prozračivanje i dezinfekciju)

- 1. grupa        8:15 – 9:15

1. Monika Belec
2. Matija Brkić
3. Lana Brkić
4. Jurica Derviš
5. Silvia Dratibi
6. Tea Grbešić
7. Laura Keran
8. Lorena Kostelac
9. Ana-Marija Križanac
10. Marijan-Pere Marković
11. Klara Murgić

2. grupa        9:45 – 10:45

1. Ena Pezić
2. Helena Pintarić
3. Domagoj Prlić
4. Mia Prpić
5. Marija Raspor
6. Domagoj Rebernjak
7. Matija Stojanović
8. Andrea Špoljarić
9. Elza Štefanović
10. Lucija Tarle
11. Lana Topalović

Kolokvij se može i usmeno polagati: bolesni studenti, studenti koji se ne bi smjeli izlagati boravku u grupi zbog zdravstvenih razloga, studenti u samoizolaciji te ostali razlozi

- usmeni kolokvij održat će se preko Zoom aplikacije u terminu prema dogovoru (molim, javiti se e-mailom)

## Ocjenjivanje:

<i>1. kolokvij</i>	<i>50 bodova</i>
<i>2. kolokvij</i>	<i>50 bodova</i>
<i>seminarski rad</i>	<i>20 bodova</i>
<i>prisutnost na nastavi</i>	<i>10 bodova</i>
<b>Ukupno</b>	<b>130 bodova</b>

<b>Ukupno ostvareno bodova</b>	<b>Ocjena/bodovi</b>
60-70%	dovoljan (2) 78 - 91
71-80%	dobar (3) 92 - 104
81-90%	vrlo dobar (4) 105 - 117
91-100%	odličan (5) 118 - 130