

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

FLUORIRANI KAUCUK
(FKM i CFM)

FLUORIRANI KAUCUK (FKM, CFM)

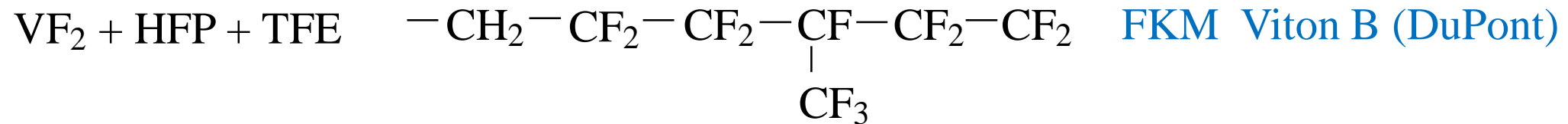
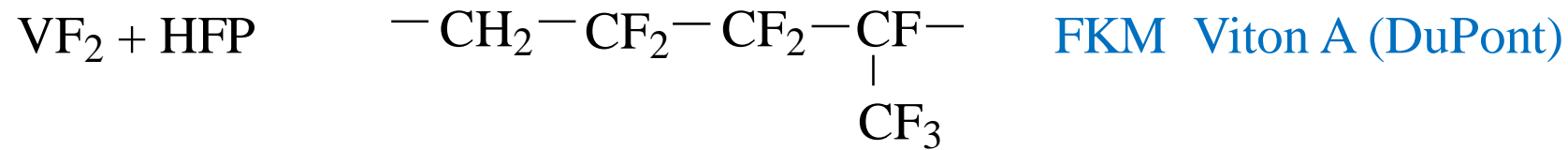
- zasićen je i sadrži C-F veze, koje su jače od C-C i C-H veza
 - rezultat je **stabilan polimer** koji **podnosi ekstremne temperature i otporan je na kisik i ozon, ulja i otapala**
 - ubraja se u najskuplje tipove kaučuka, upotreba samo u ekstremnim uvjetima
- ❖ pripravlja se kopolimerizacijom viniliden-fluorida - VF_2 s nekim od fluoralkena (tetrafluoretilen - TFE, heksafluorpropilen - HFP)

viniliden fluorid, VF ₂	CH ₂ =CF ₂
tetrafluoretilen, TFE	CF ₂ =CF ₂
heksafluorpropilen, HFP	CF ₂ =CF \ CF ₃

- ❖ reakcijska smjesa pored viniliden-fluorida 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-fluorida i klortrifluoretilena (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 se diaminima:

npr. etilendiamin karbamat (od 0,85 do 1,25 phr) $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{COO}^-$

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 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
- 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

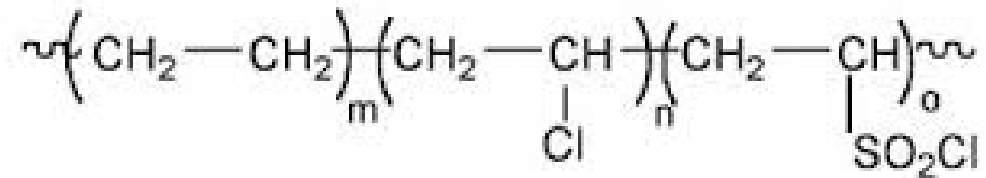


M gume - zasićeni polimetilenski lanac

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* (-SO₂-O-Me-O-SO₂)

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

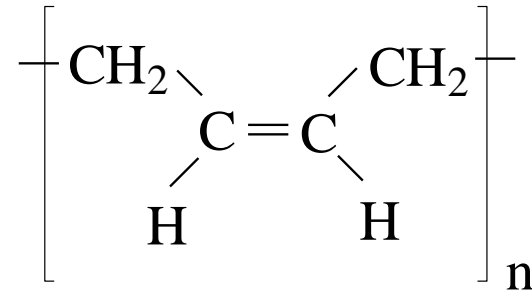


R gume - nezasićeni ugljikov lanac

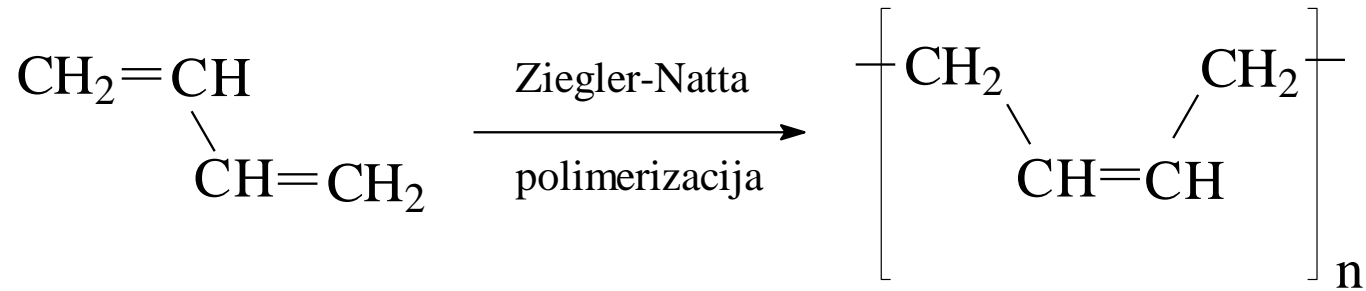
POLIBUTADIENSKI KAUČUK (BR)

POLIBUTADIENSKI KAUKČUK (BR)

Strukturna formula:



- dobiva se isključivo polimerizacijom u otopini

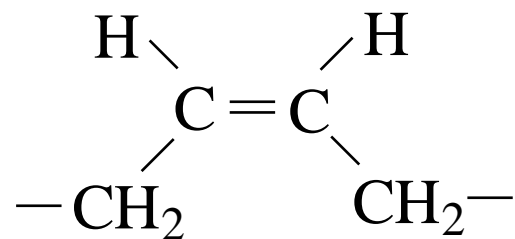


1,3 butadien

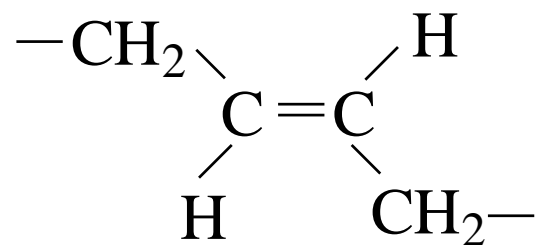
- kao katalizatori koriste se spojevi titana, kobalta, nikla i litija

Prilikom polimerizacije butadiena nastaje smjesa različitih struktura:

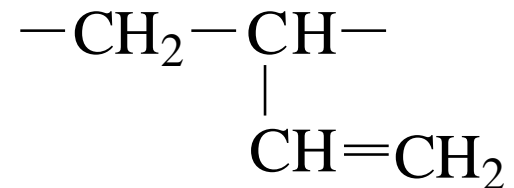
- cis-1,4-polibutadien



- trans-1,4-polibutadien



-1,2-polibutadien



- temperatura staklišta ovisi o udjelu 1,2-polibutadiena u smjesi: za smjesu s puno cis-1,4-polibutadiena niža je od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$
- korištenjem *različitih katalizatora* dobiva se polibutadien s različitim udjelima pojedinih struktura:

1. **alkil-litijevi spojevi** : npr. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$

- djeluju kao inicijatori
- stupanj polimerizacije regulira se omjerom broja molova butadiena prema alkil-litiju
- kao otapalo koristi se heksan
- polimerizacija se provodi na $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$
- butadien gotovo potpuno polimerizira nakon 2-4 sata
- dobiva se polibutadien s velikim udjelom *1,2-polibutadiena*

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

- kobalt (II)-klorid u smjesi s alkil-aluminij-halogenidima
- kao otapalo koristi se benzen, a temperatura polimerizacije ne 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 50-60 °C
- nakon nekoliko sati polimerizira 90 % monomera
- sadrži najviše *cis-1,4-polibutadiena*

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 s obzirom na ponašanje prilikom oblikovanja brizganjem i utiskivanjem u kalupe, lakše se primješava čađa te različiti dodaci. Proizvodi tako dobiveni elastični su i otporni prema habanju i starenju.

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, a podložan je termooksidativnoj degradaciji koja uzrokuje pad elastičnosti materijala. **Max. temperatura upotrebe: 70 °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)
- nezamjenjiv je za vozne površine zimskih guma zbog svoje vrlo dobre elastičnosti i podatnosti na niskim temperaturama



R gume - nezasićeni ugljikov lanac

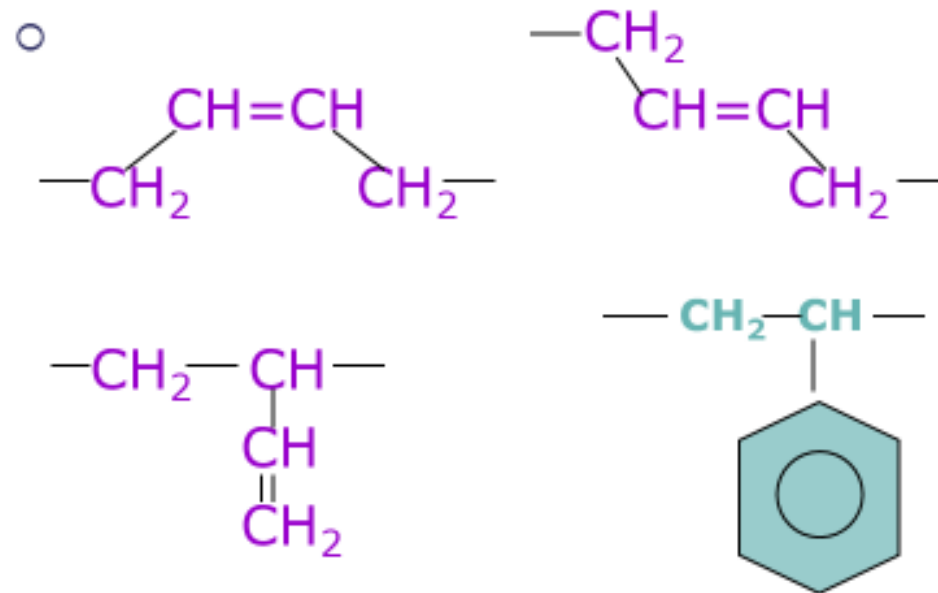
STIREN-BUTADIENSKI KAUCUK
(SBR)

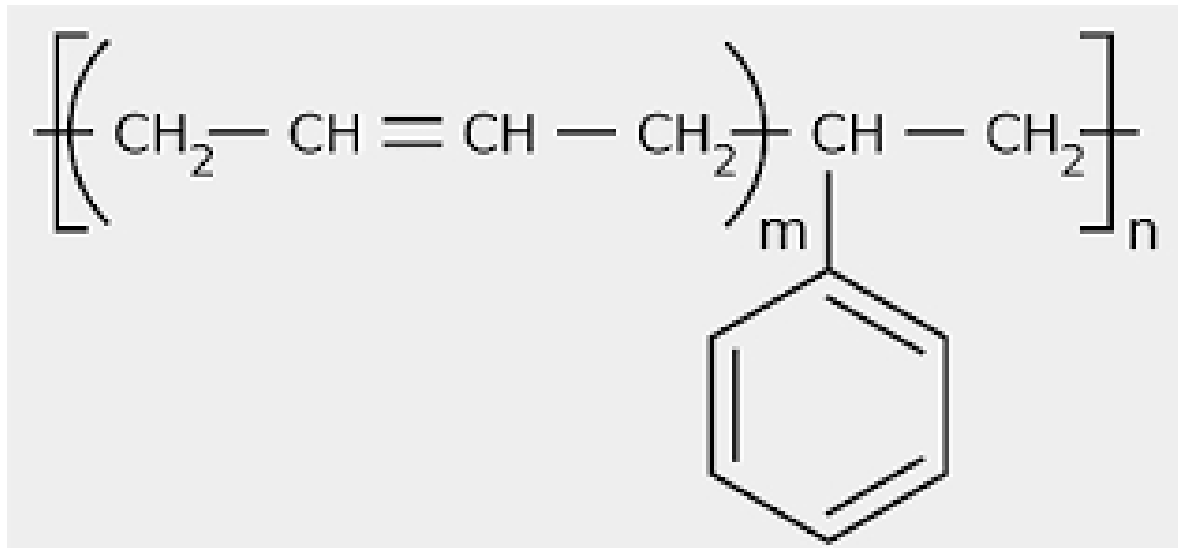
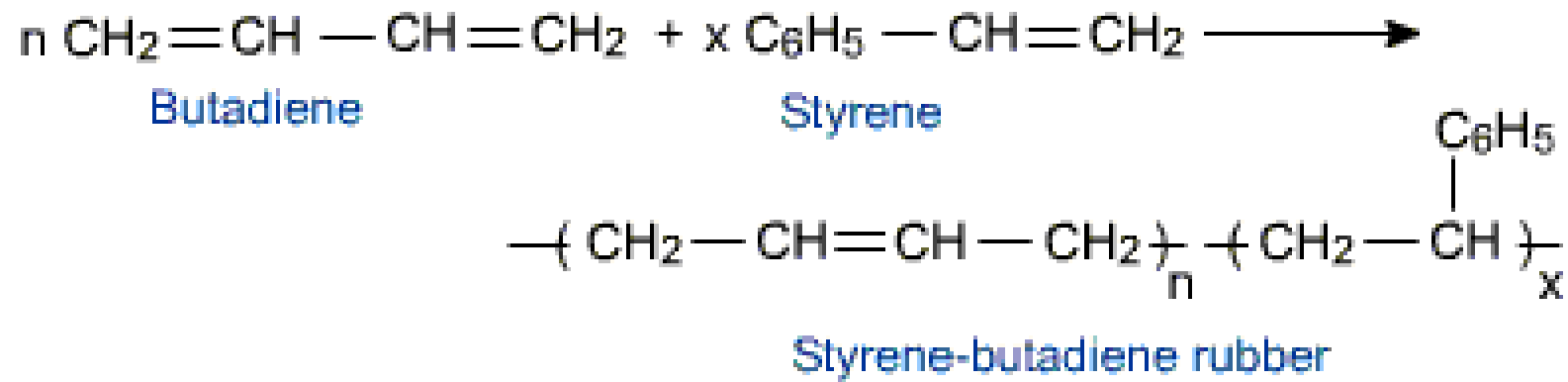
STIREN-BUTADIENSKI KAUČUK (SBR)

- najvažniji i najupotrebljavaniji sintetski kaučuk (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:





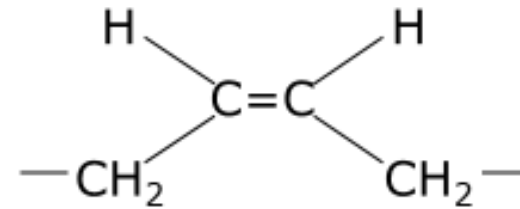
PROIZVODNJA SBR-a

2 procesa:

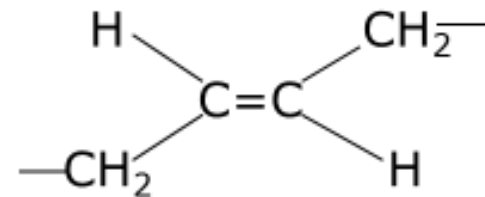
1) Polimerizacija u emulziji

2) Polimerizacija u otopini

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

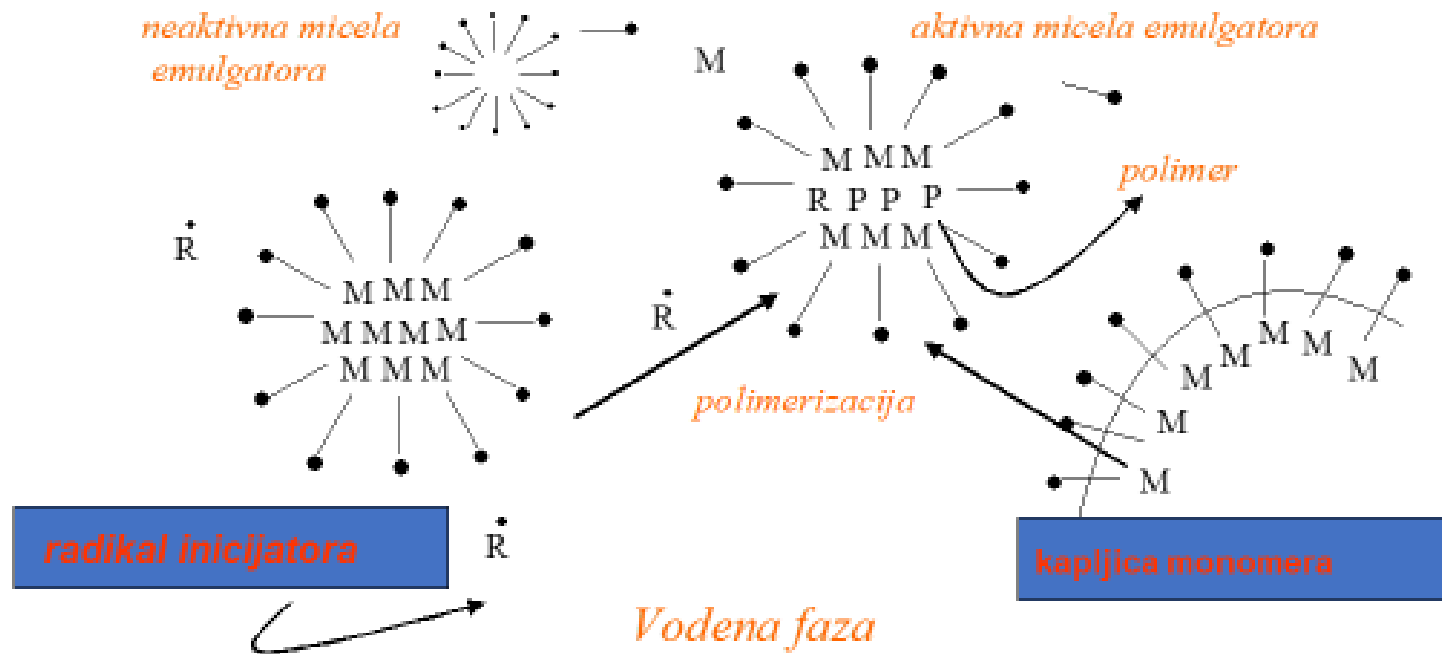


- Polimerizacijom u emulziji nastaje više *trans-struktura*



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

PROCES: 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:** oksidacijsko-redukcijski sustavi
- **EMULGATORI:** sapuni smolnih kiselina (abijetinska kiselina)

PROCES: 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