



FKITMCMXIX

ELASTOMERI

šk. god. 2023./2024.

predavanja + seminar

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

ODRŽAVANJE NASTAVE

- predavanja i seminar
- ponedjeljkom od 14 do 17 sati, *Zagrepcanka*, Vijećnica 2
- seminar: asistentica Ana Peršić, mag. ing. oecoing.

PRVI DIO PREDAVANJA:

- 9. listopada 2023.
- 16. listopada 2023.
- 23. listopada 2023.
- 30. listopada 2023.
- 6. studenog 2023. prvi kolokvij

DRUGI DIO PREDAVANJA:

- 13. studenog 2023.
- 20. studenog 2023. seminar
- 27. studenog 2023. nema predavanja
- 4. prosinca 2023.
- 11. prosinca 2023.
- 18. prosinca drugi kolokvij

15. i 22. siječnja 2023.

- seminarski radovi

Raspored izlaganja bit će definiran u prosincu.

OBAVEZE STUDENATA U NASTAVI:

- prisustvovanje na 75 % predavanja
- seminarski rad

Ukupna ocjena, uvjeti ocjenjivanja:

<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>
Ukupno	130 bodova

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

Izlazak na dva kolokvija ili na ispit.

Za upis ocjene, potrebno je imati pozitivno ocijenjena oba kolokvija (60 %).
Studenti koji nemaju pozitivnu ocjenu iz pojedinog kolokvija (60 %) te koji nisu pisali jedan ili oba kolokvija, trebaju pristupiti cjelokupnom ispitu.

Izvedbeni program kolegija

1. Vulkanizacija i vulkanizacijski sustavi
2. Obrada kaučuka i proizvodnja gume
3. Oblikovanje proizvoda
4. Guma i sintetske gume - klasifikacija
5. Prirodni kaučuk
6. Polibutadienski i poliizoprenski kaučuk
7. Stiren - butadienski kaučuk
8. Etilen-propilen i etilen-propilen-dienski kaučuk
9. Silikonski kaučuk
10. Polikloroprenski kaučuk
11. Klorobutilni kaučuk
12. Fluorirani kaučuk
13. Nitrilni kaučuk
14. Polisulfidni kaučuk
15. Degradacija i regeneracija kaučuka

TABLE 8.3 Common Elastomers and Their Uses

Common Name (Chemical Composition)	Abbreviation	Uses and Properties
Acrylonitrile–butadiene–styrene (terpolymer)	ABS	Oil hoses, fuel tanks, gaskets, pipe and fittings, appliance and automotive housings; <u>good resistance to oils and gas</u>
Butadiene rubber	BR	Tire tread, hose, belts; very low hysteresis, high rebound
Butyl rubber (from isobutene and 0.5%–3% isoprene)	IIR	Inner tubes, cable sheathing, tank liners, roofing, seals, coated fabrics; very low rebound, high hysteresis
Chloroprene rubber (polychloroprene)	CR	Wire and cable insulation, hose footwear, mechanical automotive products; <u>good resistance to oil and fire, good weatherability</u>
Epichlorohydrin (epoxy copolymers)		Seals, gaskets, wire and cable insulation; <u>good resistance to chemicals</u>
Ethylene-propylene rubbers (random copolymers with 60%–80% ethylene)	EP or EPM	Cable insulation, window strips; <u>outstanding insulative properties</u>
Ethylene-propylene-diene (random terpolymers)	EPDM	<u>Good resistance to weathering, resistant to ozone attack</u>
Fluoroelastomers (fluorine-containing copolymers)		Wire and cable insulation, aerospace applications; <u>outstanding resistance to continuous exposure to high temperatures, chemicals, and fluids</u>

Natural rubber (polyisoprene)	NR	General-purpose tires, bushings, and couplings, seals, footwear, belting; good resilience
Nitrile rubber (random copolymer of butadiene and acrylonitrile)	NBR	Seals, automotive parts that are in contact with oils and gas, footwear, hose; <u>outstanding resistance to oils and gas, little swelling in organic liquids</u>
Polysulfide		Adhesive, sealants, hose binders; outstanding resistance to oil and organic solvents
Polyurethanes		Sealing and joining, printing rollers, fibers, industrial tires, footwear, wire and cable coverings
Silicones (generally polydimethylsiloxane)		Medical applications, flexible molds, gaskets, seals; <u>extreme use temperature range</u>
Styrene-butadiene rubber (random copolymer)	SBR	Tire tread, footwear, wire and cable covering, adhesives; high hysteresis

Umreživanje ili vulkanizacija

- kemijska reakcija kojom se linearne polimerne molekule kaučuka poprečno povezuju stvarajući makromolekulske umrežene strukture

kaučuk → **guma**

- međusobno povezivanje već pripremljenih dugih polimernih lanaca u prisustvu umreživača

Guma:

1. visoka elastičnost i čvrstoća
2. netopljivost
3. otpornost prema temp., svjetlu, starenju



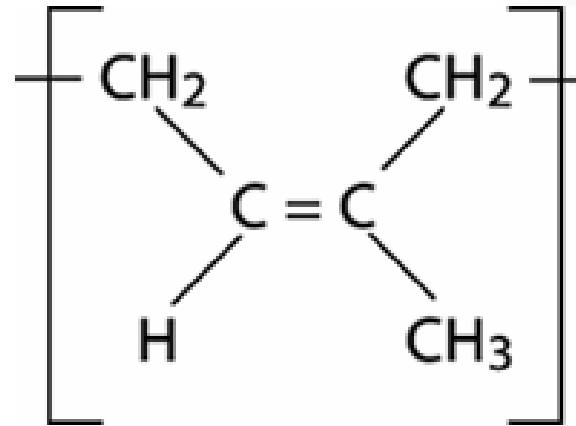
kaučuk - neumreženi polimer

guma - umreženi polimer
dobiva se vulkanizacijom kaučuka

- **Kaučuk i guma - ELASTOMERI**

Prirodni kaučuk *poliizopren*

Hevea brasiliensis

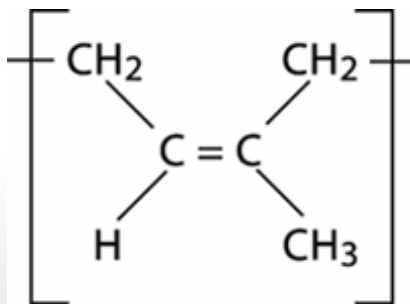


PRIRODNI KAUČUK

poliizopren

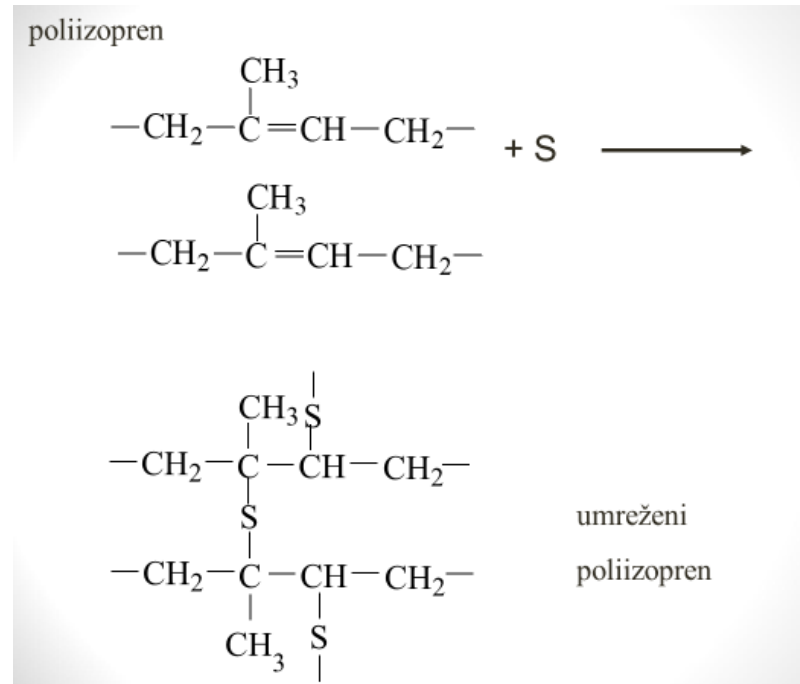
Stablo

Hevea brasiliensis



Charles Goodyear - prva vulkanizacija kaučuka

1839. zagrijavanje **prirodnog kaučuka**
cis-1,4-poliizoprena s manjom količinom sumpora
rezultat: **GUMA**



kaučuk - **neumreženi polimer**

guma - **umreženi polimer**

(dobiva se vulkanizacijom kaučuka)

Sustav za vulkanizaciju:

1. **neumreženi kaučuk**
2. **sredstvo za vulkanizaciju** (2-3 phr)
 - *sumpor ili druga sredstva (selen, telur, oksidi metala, organski peroksidi)*
3. **ubrzivači** (0,5-1 phr)
 - *derivati benzotiazola (merkaptobenzotiazol -MBT), tioli, disulfidi, amini*
4. **aktivator ubrzivača**, može biti ZnO (3-5 phr)
5. **masne kiseline** (stearinska) (1-3 phr)

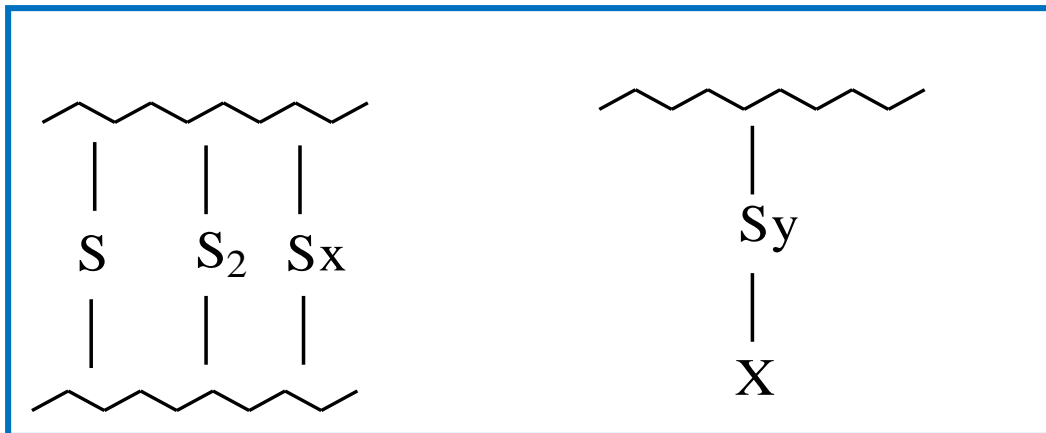
Umreživanje (vulkanizacija) – stvaranje radikala

- polimerni lanac mora sadržavati reaktivnu grupu ili dvostruku vezu

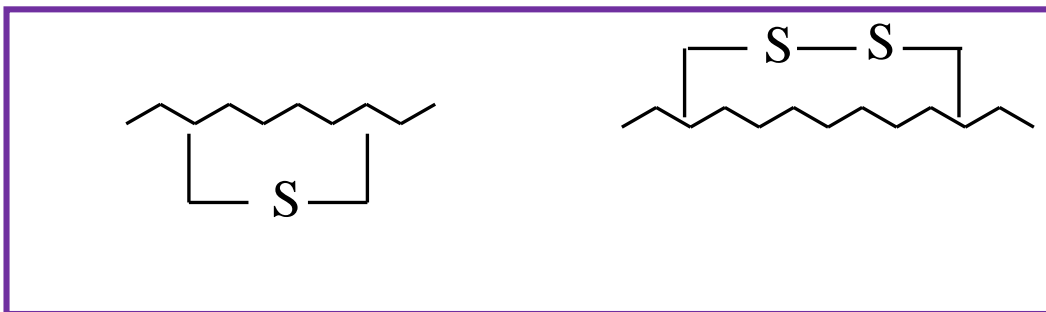
a) vulkanizacija sumporom

- temperatura 130-160 °C
- neefikasno umreživanje samim sumporom, potrebni su ubrzivači

Sumpor se kombinira u vulkanizacijskom umrežavanju na brojne načine kao ***monosulfid, disulfid ili polisulfid***



- ciklički monosulfid i disulfid:



Ostali dodaci:

punila, antioksidansi, antiozonanti, pigmenti

Svojstva vulkanizata:

- uravnotežena fizička svojstva
- velika rastezna čvrstoća i modul elastičnosti
- otpornost prema abraziji i umoru materijala

Nedostatak:

- slabija toplinska postojanost koja uzrokuje smanjenje početnih vrijednosti meh. svojstava
- rješenje: veći udio ubrzivača, manji udio sumpora

Elastomeri

Elastomeri

-materijali koji podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile pri čemu ne dolazi do pucanja materijala, materijal u potpunosti poprima svoj prvobitni oblik nakon prestanka djelovanja sile

-osnovno svojstvo im je elastičnost što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije

Deformacija

Kada se tijelo izloži vanjskom naprezanju ili tlaku, dolazi do promjene oblika ili volumena.

Mehaničko testiranje gume obuhvaća primjenu sile na uzorak i mjerenje rezultata deformacije ili promjenu deformacije i mjerenje potrebne sile.

Rezultati - izraženi kao naprezanje i istežanje i tako su neovisni o geometrijskom obliku uzorka.

Naprezanje - sila f po jedinici površine poprečnog presjeka A_0 .

Istežanje - deformacija po jedinici dužine

Jedinica naprezanja je N/m^2 ili Pa, a istežanje je bez dimenzija.

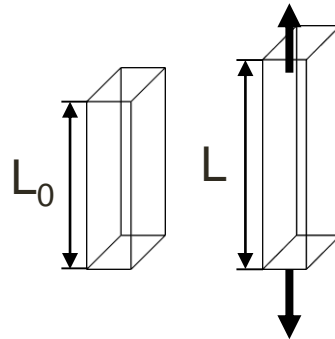
Omjer naprezanja i istežanja - modul.

Jednoosno istezanje

- Gumena traka početne dužine L_0 rasteže se (isteže) jednoosno do dužine L .
- $\Delta L = L - L_0$, $\lambda = L/L_0$ - omjer istezanja.
Izduženje ε (poznato kao relativna deformacija, linearna dilatacija) i istezanje ili produljenje stoje u ovom odnosu:

Jednoosno izduženje

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \lambda - 1$$

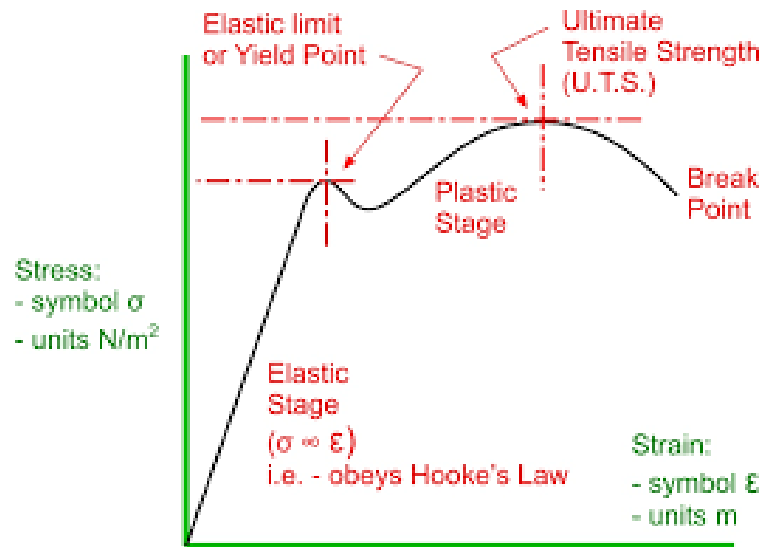


- **Jednoosno naprezanje** - naprezanje kod kojeg se mjeri sila naprezanja potrebna da se materijal duljine L_0 , površine poprečnog presjeka A_0 istegne na duljinu L i definira se jednadžbom:

$$\sigma = \frac{f}{A_0}$$

- gdje je f sila naprezanja
- A_0 površina poprečnog presjeka nedeformiranog uzorka

- **Elastična deformacija** - ona deformacija kod koje se materijal u potpunosti oporavi nakon prestanka djelovanja deformacijske sile.
- **Plastična deformacija** - ona deformacija kod koje ne dolazi do potpunog oporavka materijala nakon prestanka djelovanja sile, već materijal ostaje trajno deformiran.
- **Yield točka** ili točka popuštanja - javlja se prilikom naprezanja, a to je mjesto popuštanja materijala, granica kad materijal prelazi iz elastične u plastičnu deformaciju



Omjer naprezanja i izduženja definira modul elastičnosti:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

U području elastične deformacije, kada su naprezanje i izduženje u linearnom odnosu, vrijedi **Hookeov** zakon.

Modul elastičnosti za elastomere u tom području naziva se još Youngov modul E. Young-ov modul kod malih deformacija koeficijent je smjera tg α krivulje naprezanje-istezanje (početni tangens modul).



OBRADA KAUČUKA I PROIZVODNJA GUME

OBRADA KAUČUKA I PROIZVODNJA GUME

Prirodni i sintetski kaučuk materijal je kojemu se oblik može mijenjati.

Kaučuk se mora podvrgnuti mnogim procesima da bi se dobio produkt relativno velike elastičnosti - guma.

Kaučuku se dodaju različita punila i smjesa se podvrgne termičkoj obradi-**vulkanizaciji**.

U procesu proizvodnje gume iz kaučuka razlikuju se sljedeće faze:

1. mastikacija
2. priprema smjese kaučuka i dodataka
3. oblikovanje poluproizvoda
4. vulkanizacija



1. MASTIKACIJA

Mastikacija - operacija kojom se kaučuku povećava plastičnost, a time i mogućnost postizanja veće homogenosti prilikom primješavanja različitih dodataka i punila.

Prirodni i sintetski kaučuk doprema se u tvornice u velikim balama i komadima koje je, prije dalje obrade, potrebno smanjiti pomoću posebnih strojeva s noževima.

Mastikacija - intenzivna mehanička obrada uz istodobno zagrijavanje. Kaučuk (polimer velike molekulske mase) se pri tome razgrađuje.

Dugačke lančane molekule cijepaju se i molekulska se masa smanjuje.

Da bi se taj proces mogao provesti, potrebni su **katalizatori - kemijska sredstva za plastificiranje** koji ubrzavaju mastikaciju samo uz prisutnost kisika (sumporni spojevi: najčešće tiofenoli)

Mastikacija se provodi pomoću posebnih uređaja.

a) dvovaljci

Prvi su u upotrebi bili *dvovaljci*, koji mogu služiti osim za mastikaciju i za primješavanje dodataka kaučuku i za stvaranje homogene smjese prije vulkanizacije. To je uređaj s dva valjka smještena u horizontalnoj ravnini, koji se okreću jedan prema drugome. Promjer valjaka je 0,4-0,6 m, a duljina 1-2m.

Otvor između valjaka postavi se na početku rada tako da rotirajući valjci mogu uhvatiti i povući komade kaučuka. Nakon što komadi prođu između valjaka, radnik koji rukuje uređajem vraća ih i tjera ponovno kroz otvor između valjaka. Pri tome se razmak između valjaka može prema potrebi proširivati.

Nakon nekoliko prolazaka pojedini se komadi združuju i čine jednoliku masu koja stvara prevlaku oko prednjeg valjka te nakupinu materijala pred otvorom valjka. Da bi masa postala što jednoličnija, režu se povremeno dijelovi mase, skidaju s valjaka i ponovno ubacuju među njih.

Na manjem, laboratorijskom uređaju reže se ručno, a na velikim, proizvodnim valjcima rezanje se obavlja automatski i kontinuirano.

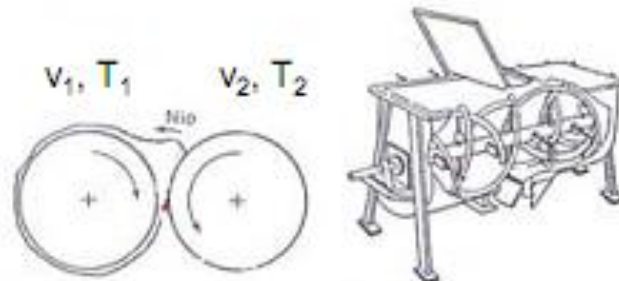
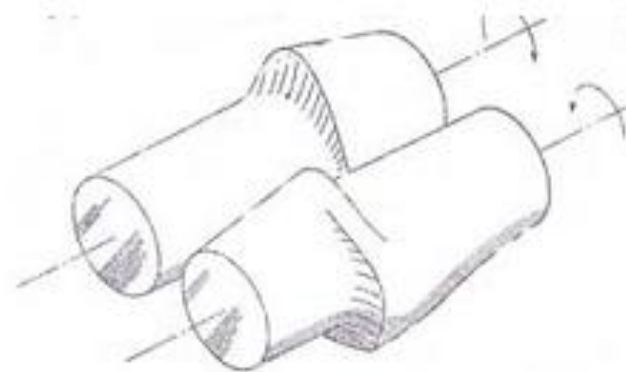


Dvovaljci moraju imati *vrlo tvrdu površinu* zbog rezanja traka kaučuka jer tada nož za rezanje upire u površinu valjka.

Valjci se po potrebi hlade vodom ili se zagrijavaju parom, uljem ili, vrlo rijetko, električnom energijom.

Oba se valjka pokreću istim motorom i međusobno su povezani zupčanicima s dugačkim zupcima. Da bi se povećala djelotvornost uređaja, prednji se valjak obično okreće nešto sporije od stražnjeg.

Kada se prerađuje materijal koji izaziva vrlo veliko trenje, svaki se valjak pokreće zasebno.



b) miješalice (mikseri)

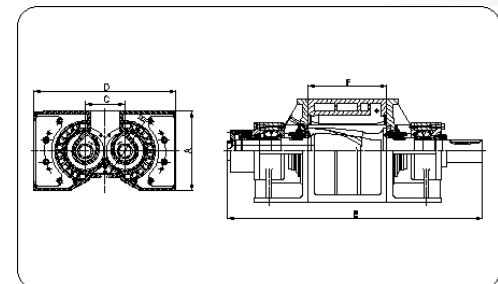
Pored rada na dvovaljcima, mastikacija, a također i miješanje smjese kaučuka i dodataka, provodi se u *miješalici (mikseru)*.

Taj se uređaj sastoji od zatvorene komore s dva rotora nepravilnog, kruškolikog oblika. Rotori se okreću jedan prema drugom i tom prilikom tiskaju i miješaju kaučuk između valjaka, ali i između pojedinog valjka i stijenke komore.

Proces se odvija mnogo djelotvornije i u većem prostoru pa je za mastikaciju u miješalici potrebno mnogo manje vremena nego za mastikaciju između valjaka.

Rad miješalice može se mehanizirati i osoblje nije u direktnom kontaktu sa strojem - time se *izbjegavaju nesreće*.

Da bi se povećala djelotvornost miješanja, rotor se okreću različitim brzinama. Nakon završetka mastikacije, kaučuk se ispušta otvaranjem dna miješalice. Ta se čitava smjesa odvodi u stroj s dvovaljcima koji je homogeniziraju i oblikuju ploče prikladne za daljnju obradu.



2. PRIPREMA KAUČUKOVE SMJESE

Kvaliteta gotovog proizvoda ovisi o:

- *sastavu*
- *homogenosti kaučukove smjese prije vulkanizacije .*

Osnovni sastojak svake smjese koja se dalje prerađuje u gumu je **kaučuk**, ali smjesa mora sadržavati i *sredstvo za vulkanizaciju*, najčešće sumpor te *ubrzivač vulkanizacije i aktivator ubrzivača*.

Pored glavnih sastojaka, smjesa sadrži različite dodatke čija je zadaća olakšavanje prerade, snižavanje cijene gotovog produkta i postizanja željenih svojstava budućeg produkta.

Relativni sastav smjese ne izražava se u postocima, već se količina kaučuka kao glavnog sastojka smjese označuje sa 100, a količina ostalih komponenata u odnosu na tu količinu kaučuka jedinicom *phr* – *parts per hundred*.

a) SREDSTVA ZA VULKANIZACIJU



Kao sredstvo za vulkanizaciju najčešće se upotrebljava *sumpor* koji mora biti relativno čist ($> 95\%$), bez kiselina te samljeven na određenu veličinu zrna da bi se mogao što jednoličnije razdijeliti u kaučuku.

Pomoću *sumpora* mogu se vulkanizirati svi kaučuci čije makromolekule sadržavaju *dvostruke veze*.

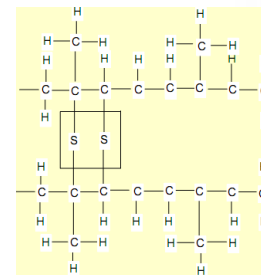
Ako se kaučuku dodaje samo mala količina sumpora ili se radi s kaučukom u kojem se sumpor teško razdjeljuje, upotrebljavaju se *dispersatori*.

Prednosti vulkanizacije sumporom:

- proces je povoljan s ekonomskog gledišta

- njegova se brzina može relativno lako regulirati dodatkom ubrzivača ili usporivača

- pažljivim vođenjem procesa i doziranjem sumpora može se utjecati na stupanj umreženja kaučuka, a time i na svojstva gotovih produkata .



Vulkanizacija se može provesti i bez sumpora.

To se u prvom redu upotrebljava za kaučuke bez dvostrukih veza. Najpoznatija sredstva za vulkanizaciju te vrste su *peroksidi*.

Kaučuci koji sadrže halogene elemente mogu se umrežavati i pomoću *metalnih oksida*.

Kaučuk se može vulkanizirati i *bez sredstva za vulkanizaciju*. Umrežavanje se tada postiže djelovanjem jakog zračenja, npr. *pomoću gama-zraka*.

U smjesi za vulkanizaciju moraju biti prisutni i **ubrzivači**. Vulkanizacija je bez njih spora, potrebno je mnogo sumpora i visoke temperature, a produkt je slabe čvrstoće i otpornosti prema starenju.

Ubrzivači su uglavnom organski spojevi: *tiazoli*, *sulfonamidi*, *ditiokarbamati* itd.

Ubrzivači vulkanizacije moraju se potaknuti na reakciju pomoću *aktivatora*.

Ostala sredstva za umreživanje

a) metalni oksidi

- magnezijev i cinkov oksid u kombinaciji:
 - za umrežavanje nekih vrsta guma, npr. za klorbutadienske gume, klorsulfonirani polietilen, epoksidne kaučuke i fluorne kaučuke
 - ubrzivači: TMTD (N,N-di-o-toligvanidin) i ETU (2-merkaptimidazolin)

b) umreživanje smolama

- npr. fenolne smole, epoksi smole, organske kiseline, polifunkcionalni amini.
- smole sadrže različite funkcionalne skupine koje su lako reaktivne - dolazi do umreženja preko tih funkcionalnih skupina.

b) SREDSTVA PROTIV STARENJA

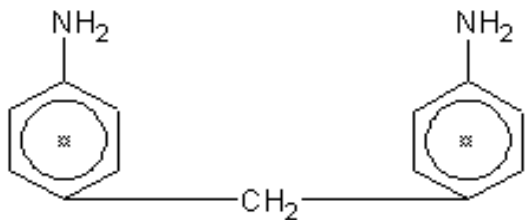
Starenje - podrazumijeva štetne promjene koje se tijekom vremena zbivaju na površini ili u čitavoj gumi.

Radi se o sljedećim utjecajima:

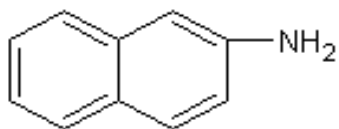
- o djelovanju kisika (samog ili u kombinaciji sa spojevima teških metala)
- o djelovanju ozona, topline, vlage i svjetla
- o umoru materijala

Zbog tih se utjecaja nakon kratkog vremena jako umanjuje upotrebljivost gume i gumenih proizvoda.

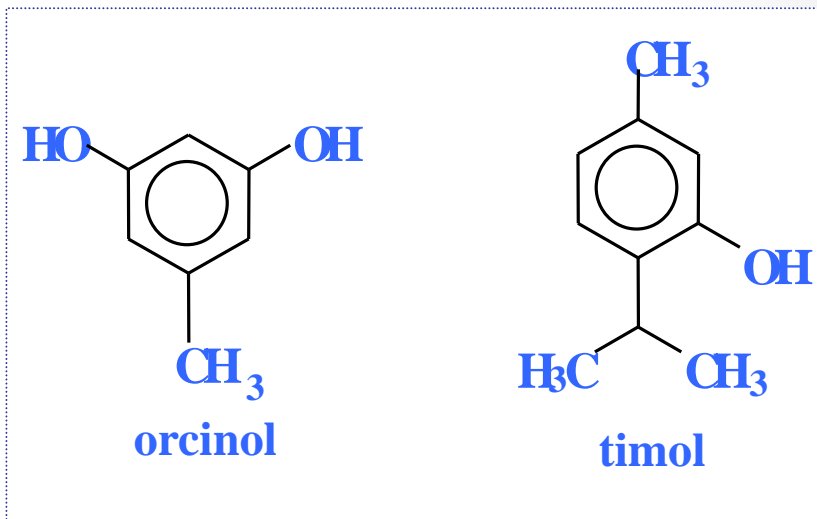
Štetni utjecaji mogu se izbjeći ili smanjiti pomoću sredstava protiv starenja, a to su *antioksidansi* – aromatski amini i fenoli.



benzidin



naftalamin



orcinol

timol

aromatski amini

fenoli

Količina sredstava protiv starenja, koja se dodaje u kaučukovu smjesu prije oblikovanja i vulkanizacije, iznosi **0,5-2,5 phr**

c) PUNILA

Zadaća punila je ne samo da snize udio kaučukove mase, a time i njegovu cijenu, već i da djeluju na svojstva proizvoda .

Njihov je utjecaj na čvrstoću i otpornost prema habanju neobično velik.

Najvažnije punilo kaučukovih smjesa je **čađa**. Izbor čađe, koja se s obzirom na veličinu čestica i na svojstva proizvodi u vrlo mnogo različitih vrsta, ovisi o željenoj kvaliteti i namjeni gumenih proizvoda.

Čađa čini oko **30%** težine automobilske gume i deseterostruko povećava njeno trajanje.

Osim čađe, kao punila upotrebljavaju se **kaolin, kreda, različiti silikati, metalni oksidi i karbonati** itd.

Ti dodaci mogu biti aktivni, tj. mogu direktno utjecati na svojstva, a mogu služiti i samo kao neaktivna punila.

d) PIGMENTI

Upotrebljavaju se za *bojenje kaučukove smjese* prije vulkanizacije i određuju boju gotovog proizvoda.

Anorganski su pigmenti postojaniji i otporniji od organskih.

Dobar pigment ne smije sadržavati tvari štetne za kaučukovu smjesu, da se tijekom vulkanizacije ne mijenja i da ne utječe na svojstva gotovog proizvoda.

Od bijelih se pigmenata najviše upotrebljavaju pigmenti na bazi **titanovog dioksida**, a od obojenih **oksidi željeza, kroma, te ultramarin i kadmijevi pigmenti**.



ultramarin



hematit (željezov oksid)

e) *OMEKŠIVAČI*

Dodaju se kaučukovoj smjesi u prilično velikim količinama.

Njihova je zadaća da:

- djelomično nadomjeste skupi kaučuk
- poboljšaju mogućnost tečenja smjese (lakša prerada i manji utrošak energije)
- omoguće bolje primješavanje i raspodjelu drugih dodataka
- poboljšaju neka fizička svojstva proizvoda

Kao omekšivači upotrebljavaju se ***prirodne tvari***, npr. mineralna ulja, masne kiseline, masti i ulja.

Njihov izbor je veći i njihovom se primjenom mogu postići naročito dobra svojstva u proizvodnji specijalnih vrsta guma.

Najvažniji ***sintetski omekšivači***: različiti eteri, tioesteri te esteri fosforne, ftalne, adipinske, sebacinske kiseline itd.

f) FAKTIS

Faktis - produkt djelovanja sumpora na *dvostruke veze* nezasićenih ulja.

Služi kao nadomjestak za kaučuk i dodaje se kaučukovoj smjesi.

Za pripremu faktisa najviše se upotrebljavaju laneno, ricinusovo i sojino ulje.

S obzirom na postotak sumpora i uvjete rada, razlikuje se smeđi, žuti i bijeli faktis.

Faktis djeluje na svojstva gotovih proizvoda, naročito na otpornost prema toplini te na ponašanje i otpornost površine predmeta.

PRIPREMA SMJESE - strojevi

Smjesa se može pripremiti na istim strojevima koji služe i za mastikaciju. Ponekad to i nisu odvojene operacije, već se kaučuk masticira uz istodobno dodavanje i primješavanje potrebnih komponenata.

Strojevi s valjcima rijetko se upotrebljavaju za pripremu smjesa. Sve velike tvornice guma upotrebljavaju isključivo ***miješalice***.

Pojedine komponente dodaju se automatski i određenim redoslijedom.

U miješalicu se prvo stavlja kaučuk, kratko vrijeme miješa, a zatim slijedi dodatak punila, omekšivača i dodataka za poboljšavanje svojstava gume. Temperatura smjese naglo raste pa se rotori intenzivno hlade vodom.

Rijetko se, zbog opasnosti od prerane vulkanizacije, istodobno dodaju sredstvo za vulkanizaciju, ubrzivač i aktivator.

To se provodi tek nakon što je osnovna smjesa već stvorena, obično na dvovaljcima ili u drugoj miješalici.