

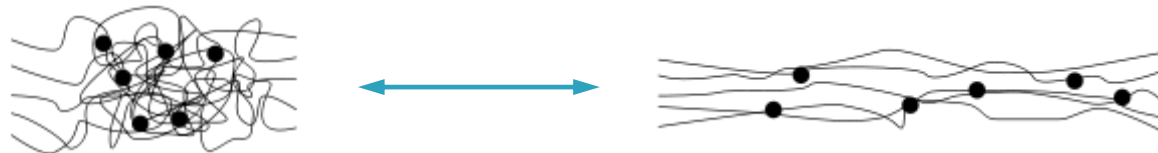
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I THENOLOGIJE

Polimeri i polimerizacijski procesi

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

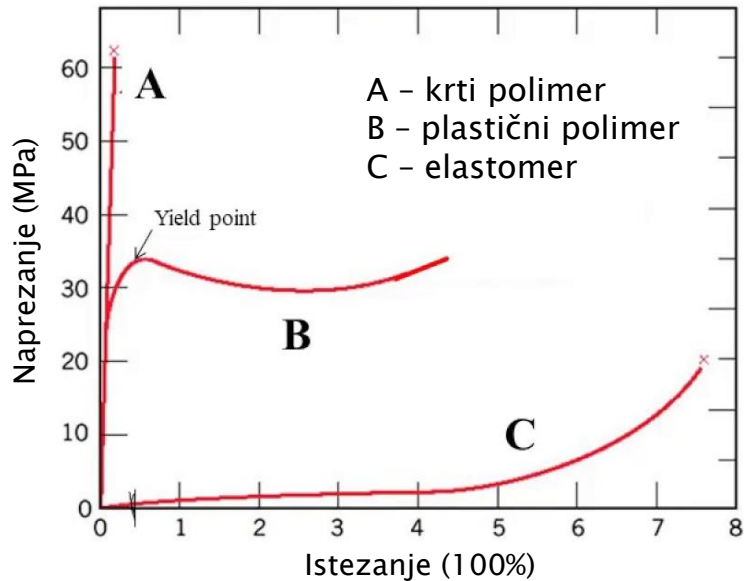
ELASTOMERI

- IUPAC definicija: Polimeri koji imaju elastičnost poput gume
- **Elastomeri su uobičajeno umrežene strukture ali mogu biti i termoplasti (termoplastični elastomeri – mPP, PU)**
- Guma je elastomer, ali tek nakon umreženja (vulkanizacije)
- Prije umreženja je termoplastični materijal
- Elastičnost proizlazi iz sposobnosti dugih lanaca da promjene konfiguraciju kako bi distribuirali primijenjeno naprezanje a **kovalentna umreženja omogućuju da se vrate u originalni oblik kad se naprezanje ukloni**
- Kao posljedica elastomeri se mogu povrativo **istegnuti do 1000 %**
- Bez umreženja primijenjeno naprezanje bi rezultiralo trajnom deformacijom

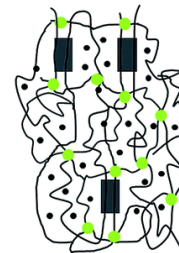
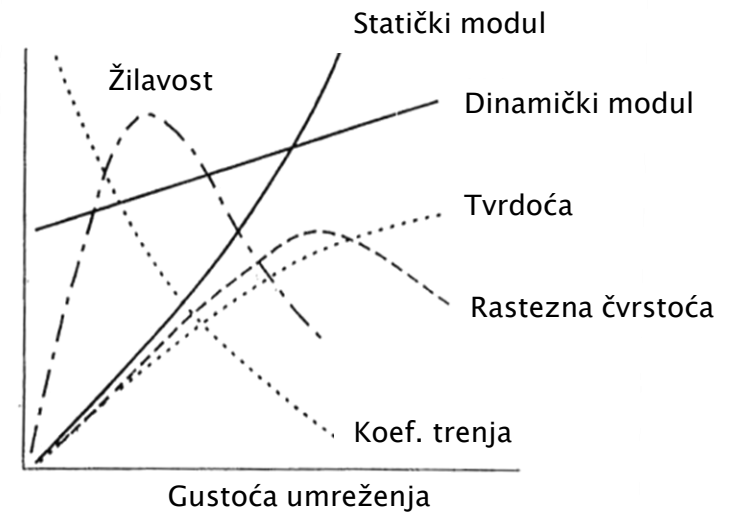


ELASTOMERI

Krivulja naprežanje –
istežanje polimernih
materijala



Mehanička svojstva elastomera
(gume) ovisno o gustoći
umreženja



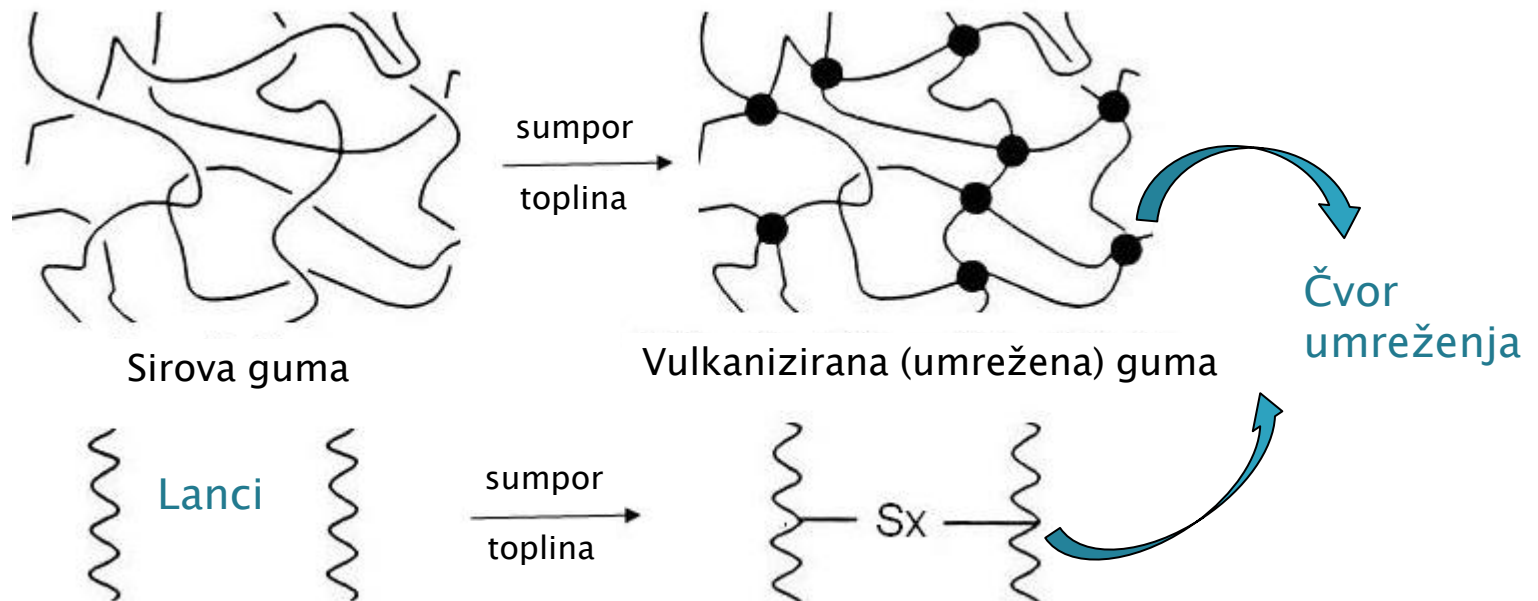
Niska gustoća



Visoko gustoća

Sintetska guma

- Amorfni polimeri **dobiveni slobodnom radikalnom polimerizacijom**
- Nakon polimerizacije **oblikuje se u kalupu i istovremeno vulkanizira**
- **Vulkanizacije** je proces **umreženja** u kojem se **polimerni lanci** **kemijski povezuju**, nastaju **umreženja** i materijal se pretvara u **trodimenzionalnu mrežu**



Sintetska guma

- Vulkanizacija je **otkrivena 1839.** od strane **Charles Goodyeara** u USA i **Thomasa Hancocka** u Engleskoj
- Riječ „vulkanizacija” dolazi od riječi vulkan zbog mirisa sumpora
- **Umrežavala**
 - ❑ Sumpor (S_8)
 - ❑ Organski Peroksid (Dibenzoil peroksid)
 - ❑ Metalni oksid (MgO , ZnO , ...)
 - ❑ Tiourea
 - ❑ Mikrovalovi
- Sumpor ima ograničenja jer elastomeri moraju imati **kemijsko nezasićenje ($C=C$ dvostruke veze)** za proces umreženja sumporom
- Npr. EPR (etilen–propilen guma) ne sadrži $C=C$ veze i obično se umrežuje organskim peroksidima

Sintetska guma

- Sumporna vulkanizacija je vrlo spora i sumporna ubrzavala se koriste da se ubrza proces, s 2 do 3 sata na 10 minuta
- Ubrzavala se dodaju u vrlo niskim koncentracijama 0,5 do 3 % zajedno sa S_8 (<5 %), uobičajeno se koristi kombinacija dva ili više ubrzavala

Compound	Abbreviation	Structure
<i>Benzothiazoles</i>		
2-Mercaptobenzothiazole	MBT	
2,2'-Dithiobisbenzothiazole	MBTS	
<i>Benzothiazolesulfenamides</i>		
N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	CBS	
N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide	TBBS	
2-Morpholinothiobenzothiazole	MBS	
N-Dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	DCBS	

Dithiocarbamates

Tetramethylthiuram monosulfide	TMTM	
Tetramethylthiuram disulfide	TMTD	
Zinc diethyldithiocarbamate	ZDEC	

Amines

Diphenylguanidine	DPG	
Di-o-tolylguanidine	DOTG	

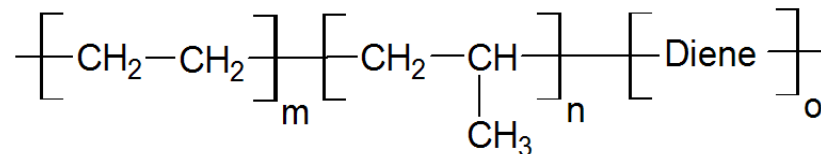
Sintetska guma

- Etilen–propien–dien (EPDM)
- Stiren–butadien (SBR)
- Silikonska guma (SI)
- Nitrilna guma (NBR)
- Polibutadien (BR)
- Poliizopren (IR)
- Butilna guma (IIR, Izobuten–izopren)
- Kloropren (CR, Neoprene®)
- Fluorouglik (FMK, Viton®)
- Fluorosilikon (FSI)

Etilen–propilen–dien (EPDM)

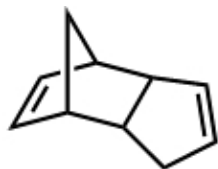
➤ EPDM je kopolimer

- ❑ etilen
- ❑ propilen
- ❑ dien monomer (3–9 %)

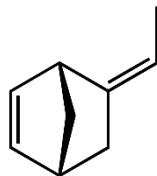


➤ **Dien** – daje **mjesta umreženja** za vulkanizaciju zbog dvostrukih veza (prethodnik EPR može biti umrežen samo peroksidima)

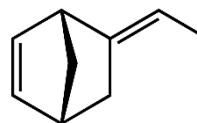
- ❑ diciklopentadien (DCPD)
- ❑ etiliden norbornen (ENB)
- ❑ vinil norbornen (VNB)
- ❑ 1,4–heksadien



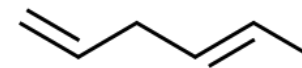
DCPD



ENB



VNB



1,4–heksadien

Etilen–propilen–dien (EPDM)

- **Sadržaj etilena** od 45 % do 75 %
- Što je veći **sadržaj etilena** – moguće je više punila unijeti
- Propilen povećava kristalnost i tvrdoću
- Polimerizacija u otopini, suspenziji i plinskoj fazi
- **U otopini** – pentan ili heksan
 - ❑ $T = 40 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - ❑ Reakcijsko vrijeme do 1 h
 - ❑ visoka konverzija monomera u polimer (80 %)
- **U suspenziji** – isti uvjeti, samo propilen monomer djeluje kao suspenzijsko otapalo
- **U plinskoj fazi** – konverzija do 100 %, eliminira potrebu za velikim količinama vode (za odvajanje otapala), ne koriste se otapala, čišći produkt i više ekološki proces

Etilen–propilen–dien (EPDM)

- EPDM ima zasičen glavni lanac – **izvrsna otpornost na toplinu, paru, svjetlo i ozon (atmosfersko starenje)**, prikladan za vanjsku višegodišnju upotrebu bez degradacije
- EPDM se može formulirati da bude otporan na **temperature do 150 °C**, ima dobra svojstva pri niskim temperaturama, zadržava **elastičnost do -40 °C**
- **Kompatibilan s polarnim tvarima**, ketonima, vrućom i hladnom vodom (**najotpornija postojeća guma prema vodi**)
- **Nekompatibilna s većinom ugljikovodika**, uljima, kerozinom, aromatskim tvarima, benzinom i halogeniranim otapalima
- Električni izolator

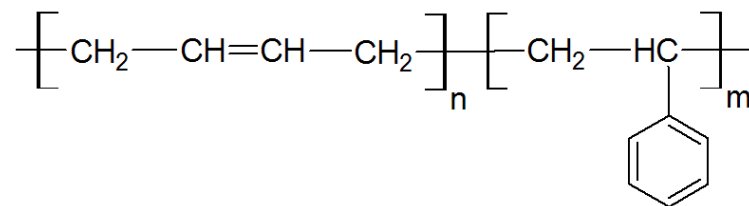
Etilen–propilen–dien (EPDM)

➤ Primjena

- **Automobilska industrija** – brtve vrata, prozora i prtljažnika, crijeva sistema za hlađenje, mješavina s drugim polimerima kao modifikator otpornosti na udarce za automobilske odbojнике
- **Brtna na vratima hladnjaka i zamrzivača** (djeluje istovremeno kao izolator), vrtna crijeva, električna izolacija kablova
- **Glavna upotreba je hidroizolacija krovista i geomembrane**
- EPDM granule miješaju se s PU vezivima i prskaju na beton ili asfalt i stvaraju mekanu, protukliznu površinu za mokre površine (oko bazena)
- Podloga ispod sprava za igru na igralištu



Stiren–butadien (SBR)



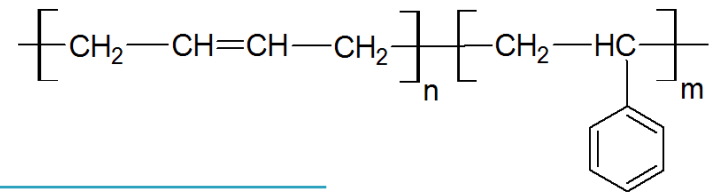
- SBR – stohastički **kopolimer**
 - ❑ butadien (BR) (75–90 %)
 - ❑ stiren (St) (10–25 %)
 - ❑ s većim udjelom stirena, guma je tvrđa
- Dva tipa SBR gume s različitim svojstvima ovisno o procesu proizvodnje:
 - ❑ SBR iz emulzije (e-SBR) – vrući SBR ili hladni SBR
 - ❑ SBR iz otopine (s-SBR)
- **Iz emulzije** (slobodna radikalna polimerizacija)
- a) **vruća polimerizacija**
 - ❑ na 50 °C
 - ❑ razgranate molekule, guma je tvrđa s nižom rasteznom čvrstoćom
- b) **hladna polimerizacija**
 - ❑ na 5–10 °C
 - ❑ Manje bočnih grana, **veća rastezna čvrstoća**, bolja otpornost na abraziju, starenje i savijanje

Stiren–butadien (SBR)

- **Iz otopine** (anionska polimerizacija)
 - ❑ Litij i alkil litij su katalizatori
 - ❑ Mješavina monomera u ugljikovodičnom otapalu (heksan ili cikloheksan) s modifikatorom koji osigurava dobru raspodjelu stirenskih jedinica unutar polibutadienskih segmenata
 - ❑ Proces je homogen (sve komponente su otopljene), što osigurava odličnu kontrolu procesa i omogućava dobivanje polimera željenog sastava
- **Emulzijski SBR** i dalje čini više od 75 % ukupne svjetske proizvodnje SBR–a
- **Najčešće korištena sintetska guma**
 - ❑ Niska cijena u usporedbi s drugim sintetskim gumama
 - ❑ Mogućnost prihvatanja velike količine punila
 - ❑ Sveukupna svojstva na bazi cijena/performance

Stiren–butadien (SBR)

- Svojstva – vrlo nalik svojstvima prirodne gume (NR)
- Izvrsna otpornost na abraziju
- Loša otpornost na ozon i atmosferilije
- SBR je podložan toplinskoj i oksidativnoj degradaciji zbog prisutnosti dvostrukih veza u glavnom lancu



S– otopina, E–emulzija	S–SBR	E–SBR
Rastezna čvrstoća (MPa)	36	20
Prekidno istezanje (%)	565	635
Staklište (°C)	–65	–50
Disperznost (PDI)	2,1	4,5

- Normalna radna temperatura je –25 °C do 100 °C

Stiren-butadien (SBR)

➤ Primjena

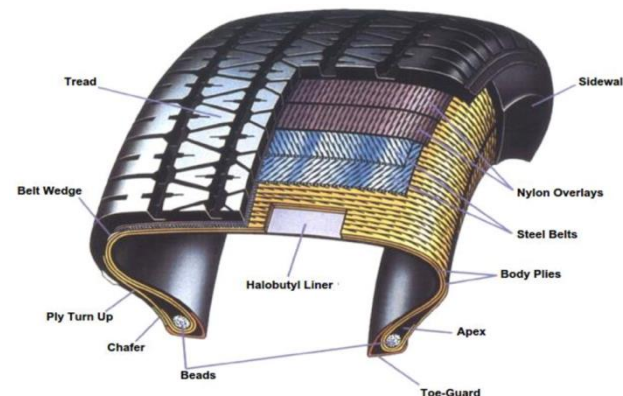
- ❑ automobilske gume (mješavina s NR)
- ❑ pokretne trake
- ❑ obuća
- ❑ crijeva
- ❑ igračke
- ❑ proizvodi od lijevane gume
- ❑ vodootporni materijali
- ❑ adhezivi



Gume za automobile i kamione

➤ Sastav

- ❑ guma (NR/SBR mješavina)
- ❑ stabilizatori – UV, toplinski
- ❑ umrežavalo – S_8 i ubrzavala, peroksidi
- ❑ punilo – čađa
- ❑ ojačanja – tkanina i metal



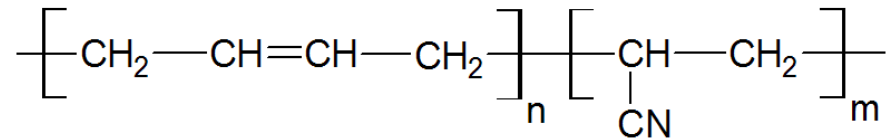
Vrsta gume	automobili	kamioni
Prirodna guma (NR)	15–20 %	25–30 %
Sintetska guma (SBR)	25–30 %	15–20 %
Čađa	22–28 %	20–28 %
Metal/čelik	12–16 %	20–27 %
Tekstil (najlon, rajon, poliester)	4–6 %	0–10 %
Aditivi	10–12 %	7–10 %
S_8 i ubrzavala	1–2 %	1–2 %

Nitrilna guma (NBR)

➤ Poznata kao nitril–butadien guma i akrilonitril–butadien guma

➤ NBR je kopolimer

- ❑ akrilonitrila (ACN)
- ❑ butadiena (BR)



➤ Emulzijska slobodna radikalska polimerizacija

- ❑ temperatura: 5–15 °C (hladni NBR) ili 30–40 °C (vrući NBR)
- ❑ niže temperature, manje grananje
- ❑ emulgatori: alkalne soli ili zasićene masne kiseline

➤ Svojstva se mogu podešavati mijenjajući udio akrilonitrila

➤ ACN udio – 15 do 50 %

➤ Veći udio ACN–a: veća otpornost na bubrenje u ugljikovodičnim uljima, **manje savitljiva na nižim temperaturama** zbog višeg staklišta (T_g) poliakrilonitrila

Nitrilna guma (NBR)

➤ Svojstva

- ❑ Visoko otporna na ulja, gorivo i druge kemikalije
- ❑ Slaba otpornost na ozon i atmosferilije (nezasićene veze u glavnom lancu)
- ❑ Radna temperatura u rasponu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

➤ Primjena

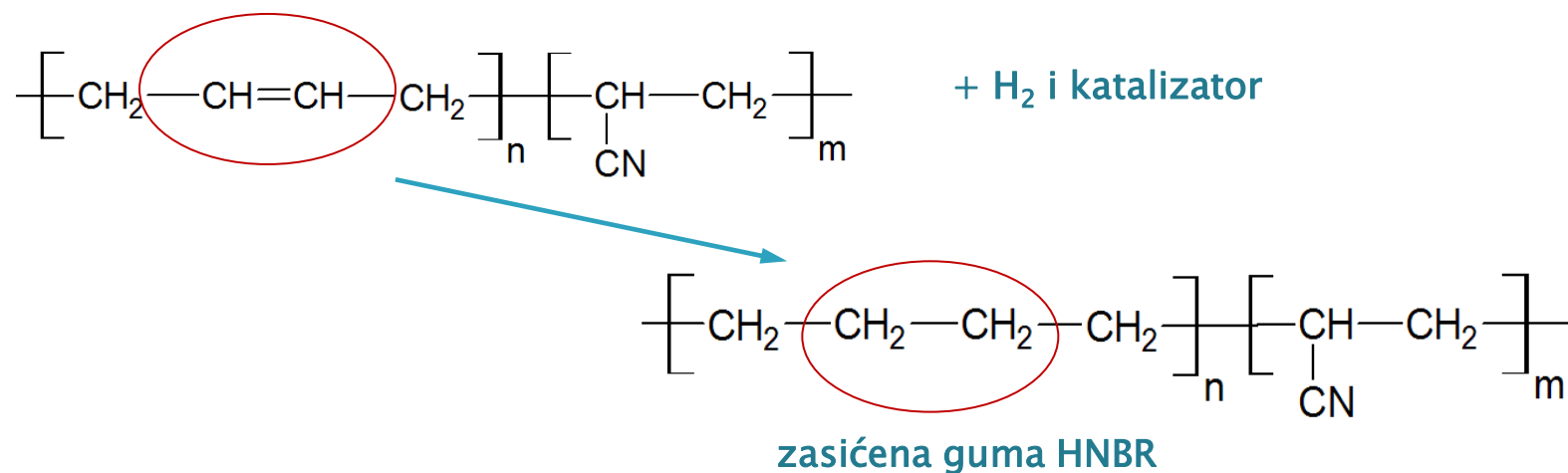
- ❑ Automobilska i aeronautička industrija za izradu crijeva za dobavu ulja i goriva, brtvila, O-prsteni
- ❑ Otpornost čini NBR korisnim materijalom za jednokratne laboratorijske rukavice, za čišćenje i preglede
- ❑ Otpornija prema uljima i kiselinama nego prirodna guma i ima veću čvrstoću, radi toga su NBR rukavice više otporne na pucanje od rukavica od prirodne gume (lateksa), manja je šansa da će NBR izazvati alergijsku reakciju nego lateks



Nitrilna guma (NBR) – modifikacija

➤ Hidrogenirana nitrilna guma (HNBR)

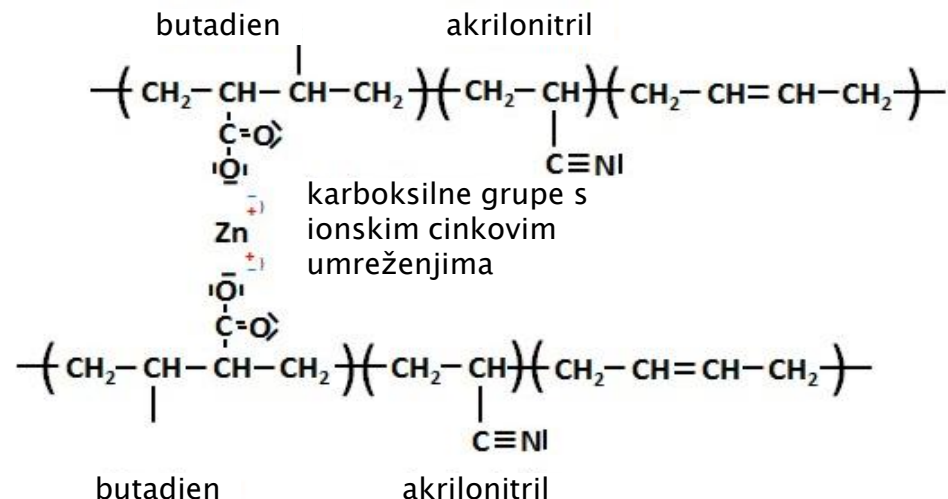
- Hidrogenacija se odvija u otopini uz katalizatore od plemenitih metala. Tijekom procesa, C=C veze u nitrilu se pretvaraju u stabilnije jednostruke veze



- Izvrsna otpornost prema ozonu i atmosferilijama, industrijskim mazivima, kiselim plinovima (H₂S), vrućoj vodi/pari do 160 °C
- Brtve i brtvila, posebno za industrija ulja i goriva i automobilsku industriju, veća toplinska otpornost, izvrsna otpornost na uobičajene automobilske tekućine (motorno ulje, rashladna sredstva, goriva itd.)

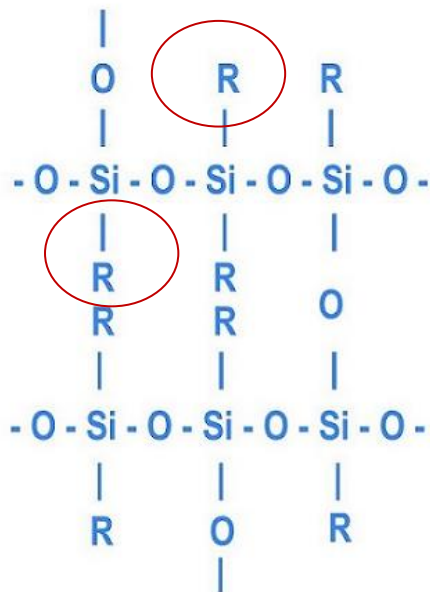
Nitrilna guma (NBR) – modifikacija

- **Karboksilirana nitrilna guma (XNBR)**
- C=C veze u butadienskom dijelu se pretvaraju u jednostruke veze i karboksilne grupe (R-COO-) se povezuju
- 10 % ili manje karboksilnih grupa nasumično distribuiranih
- Te grupe stvaraju ionska umreženja dodatkom cinkovih (Zn^{2+}) aditiva
- To povećava gustoću umreženja i poboljšava rastezna svojstva, abrazijska svojstva i dozvoljava višu radnu temperaturu u usporedbi s NBR



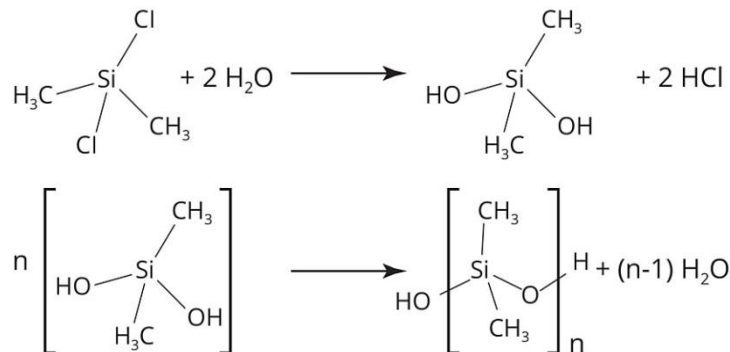
Silikonska guma (SIR)

- 3. predavanje – silikonske smole
- Anorganski polimeri
- Glavni lanac se sastoji u potpunosti od Si–O veza s organskim substituentima vezanim na svaki Si atom
- Mijenjajući –Si–O– duljinu lanca, bočne grupe i umreženje, silikoni mogu biti sintetizirani s različitim svojstvima i sastavom, mogu varirati u konzistenciji od kapljevina, gela, gume do tvrde plastike



Silikonska guma (SIR)

- Silikonska guma je polisiloksan ili **polidimetilsiloksan (PDMS)**
- Dobiva se hidrolizom i kondenzacijskom polimerizacijom **dimetildiklorosilana** u prisutnosti vode u suvišku



- Polimer se **proizvodi u različitim viskoznostima**, u rangu od lako tecljivih tekućina (n je vrlo nizak – **silikonsko ulje**), do gustih gumenih polukrutih tekućina (n je vrlo visok)
- Fleksibilniji od ugljičnog glavnog lanca zbog **velikih kutova i duljine veze** (C–C veza u lancu PE je duljine 1,54 Å, kut veze 112°, Si–O veza glavnog lanca duljine je 1,63 Å, kut veze 130°), **bočne grupe su više razmaknute** pa polimerni segmenti mogu lakše mijenjati konformaciju

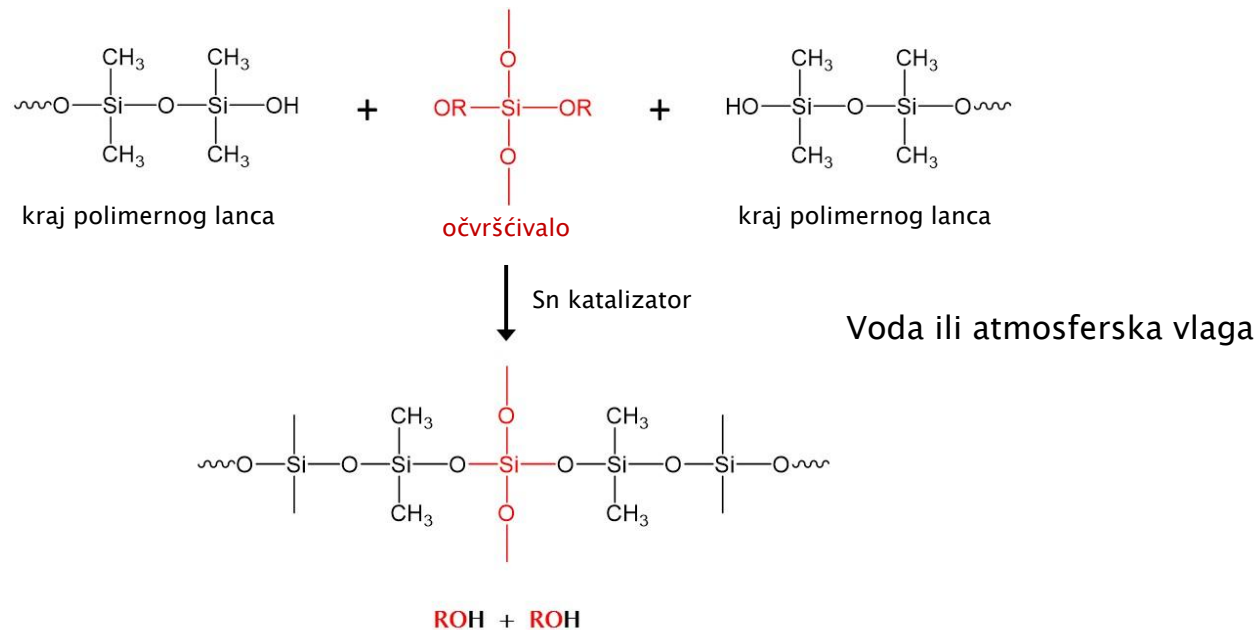
Silikonska guma (SIR)

- Umrežavanje silikonske gume se provodi na tri načina
 - ❑ platinom katalizirano adicijsko očvršćivanje
 - ❑ peroksidno očvršćivanje
 - ❑ kondenzacijsko očvršćivanje
- U svakom od ova 3 načina, **specifična očvršćivala, bočne grupe na polimeru i katalizator** se koriste za formuliranje silikonske gume
- **Platinom katalizirano**
 - ❑ **Hidroksi-** funkcionalizirani siloksan reagira u prisutnosti katalizatora Pt kompleksa, stvarajući etilni most između dva lanca
 - ❑ Reakcija nema nusprodukata i guma brzo očvršćuje

Silikonska guma (SIR)

➤ Kondenzacijsko očvršćivanje

- ❑ Krajnje hidroksilne grupe polimera reagiraju sa siloksanskim očvršćivalom (alkoksi, acetoksi, ester silani)



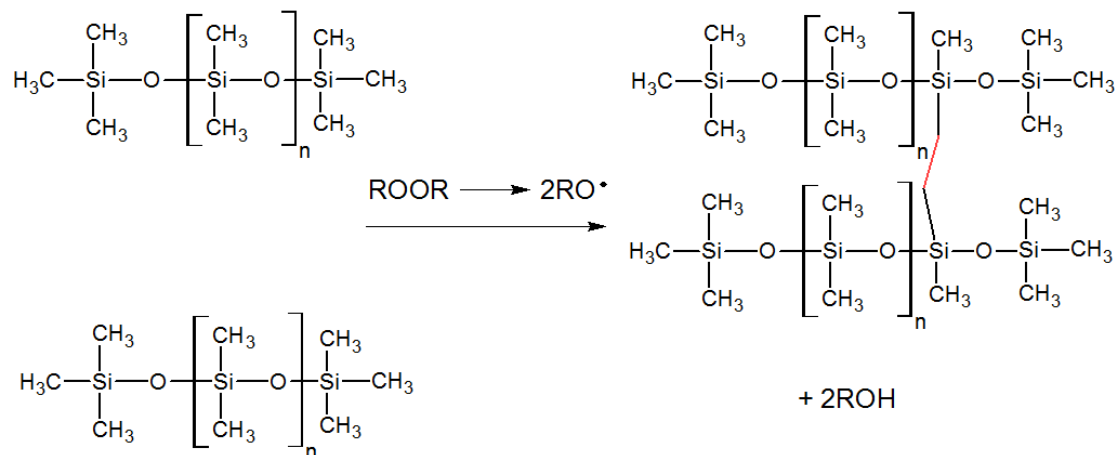
- ❑ Katalizirano kositrom (Sn) u prisutnosti malih količina vode, na sobnoj temperaturi
- ❑ Acetoksi-Sn kondenzacija se koristi u kupaonskoj gumi („*silikon*“)



Silikonska guma (SIR)

➤ Peroksidno očvršćivanje

- ❑ Organski peroksidi, na povišenoj temperaturi, stvaraju visoko reaktivne radikale koji kemijski umrežavaju polimerne lance



- ❑ Proces očvršćivanja stvara nusprodukte što može biti problem za proizvode u kontaktu s hranom i medicinskoj primjeni
- ❑ Ti proizvodi se uobičajeno tretiraju u pećnici za naknadno očvršćivanje što značajno smanjuje sadržaj tvari nastalih raspadom peroksida

Silikonska guma (SIR)

➤ Svojstva

- ❑ Otporna na ekstremne temperature (radno područje -100 do 300 °C), savitljiva na niskim temp., visoka termo–oksidativna stabilnost
- ❑ Visoka otpornost na toplinsko starenje, ozon i atmosferilije
- ❑ Dobra biokompatibilost
- ❑ Niska čvrstoća
- ❑ Niska otpornost na trganje, niska otpornost na abraziju

➤ Primjena

- ❑ Automobilaska industrija
- ❑ Kućne potrepštine (kuhanje, pečenje i skladištenje hrane)
- ❑ Elektronika
- ❑ Medicinski uređaji i implantati (respiratorne maske, meke kontaktne leće)



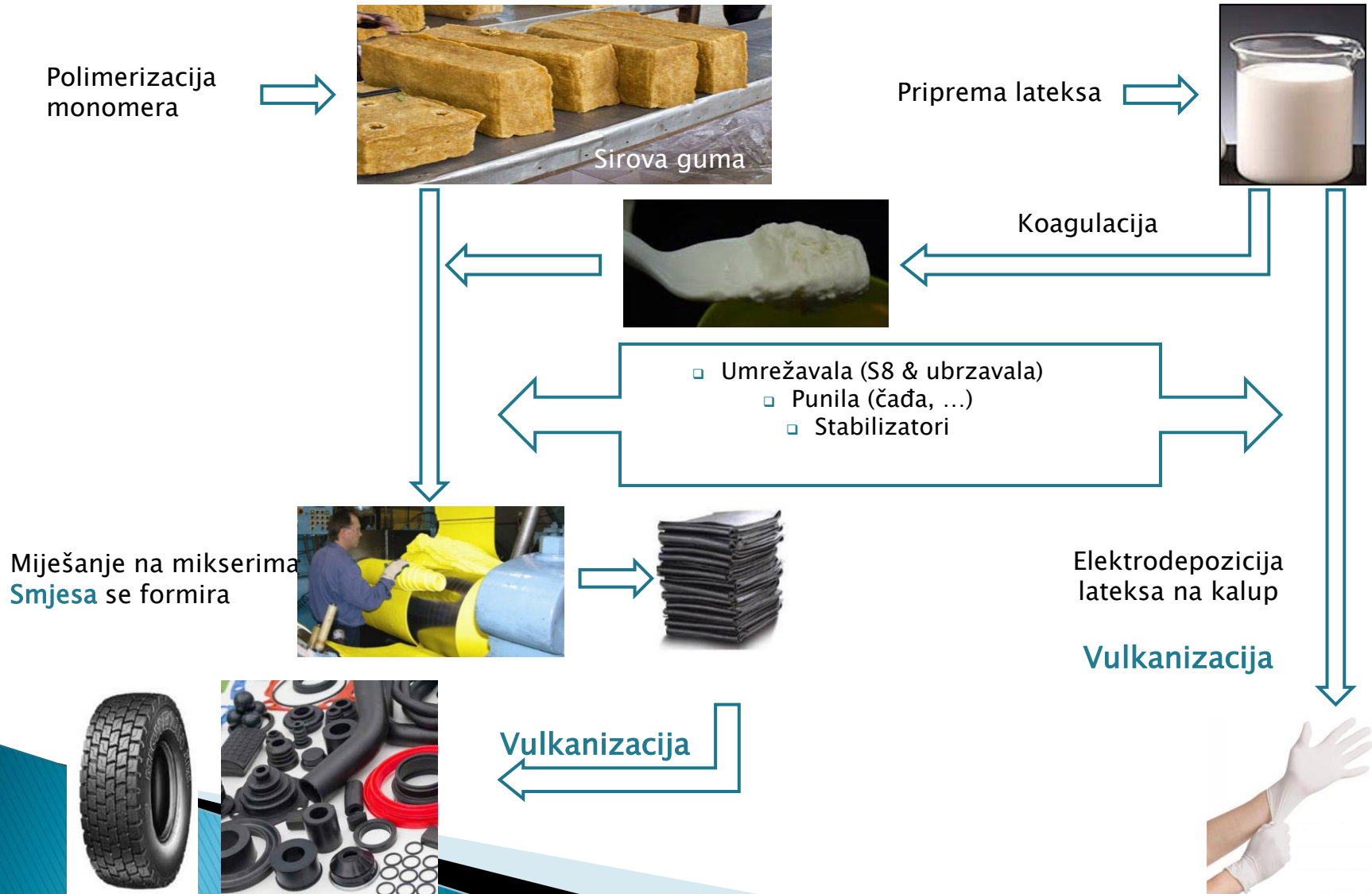
Usporedba guma

Guma	Prirodna (NR)	Stiren butadien (SBR)	Etilen propilen (EPDM)	Nitril butadien (NBR)	H-Nitril butadien (HNBR)	Silikonska (SIR)
Cijena	\$\$	\$	\$	\$	\$\$\$\$	\$\$\$
Rastezna čvrstoća	5	4	4	4	5	1
Prekidno istezanje (%)	700	600	600	600	340	800
Otpornost na abraziju	5	4	4	3	4	1
Otpornost na atmosferilije	2	3	5	3	4	5
Otpornost na ozon	1	1	5	1	4	5
Otpornost na paru	1	1	5	1	5	2
Kemijska otpornost (kiseline/lužine)	3	3	5	3	3	4
Otpornost na ulje	1	1	1	5	5	3
Alifatska otapala	1	1	1	4	4	1
Aromatska otapala	1	1	1	1	2	1

Prerada gume & Vulkanizacija

Sintetska guma

Prirodna guma



Proizvodnja gumenih (nitril & lateks) rukavica

1



4

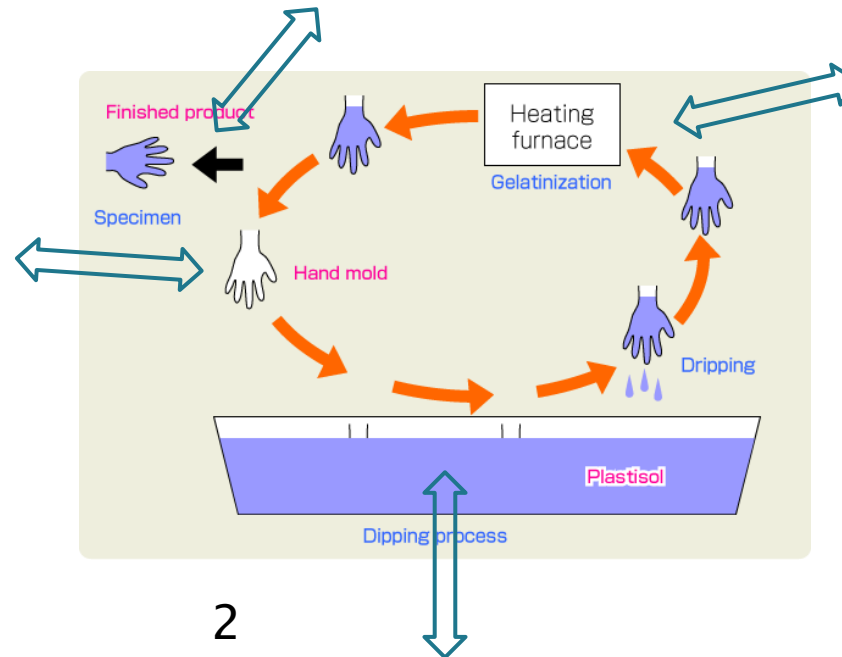


Kalupi izlaze, hlade se i skidaju se gotove rukavice

3



Nakon 5 min proces vulkanizacije je gotov



2



Vrući kalupi se uranjaju u kupku s lateksom/ otopljenim nitrilom i prolaze kroz nju

Proizvodnja automobilskih i kamionskih guma

Belt – pojas
Bead – ojačanje
Tread – gazna površina
Side wall – bočna stijenka
Body ply – karkasa



- 1) Miješanje sirovih materijala i formiranje gumene formulacije. Kemijski sastav ovisi o dijelu gume — jedne formulacije se koriste za karkasu, druge za ojačanja i gaznu površinu
- 2) Valjci istiskuju mješavinu u plahte koje se koriste za izradu pojedinih dijelova gume
- 3) Tijelo gume se sastoji od traka tkanine prekrivene gumom. Svaka traka gumirane tkanine formira sloj koji se zove karkasa. Automobilaska guma može imati 4 sloja u tijelu

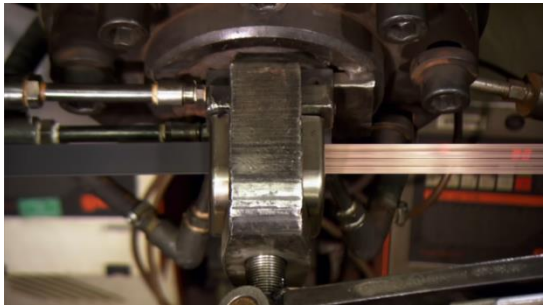


Proizvodnja automobilskih i kamionskih guma

Belt – pojas
Bead – ojačanje
Tread – gazna površina
Side wall – bočna stijenka
Body ply – karkasa



4) Za ojačanja gume (daje čvrstoću da ostane na naplatku), formiraju se snopovi žica na uređaju za namatanje žice. Žice se prevlače gumom i oblikuju u prstenove



5) Guma za gaznu površinu putuje iz miksera u ekstruder gdje se dalje miješa i grije i potiskuje kroz diznu i pri tome oblikuje sloj gume koji se reže u trake

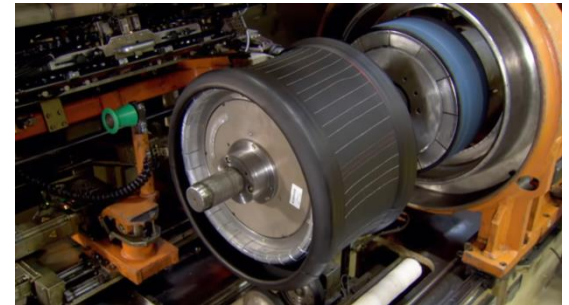
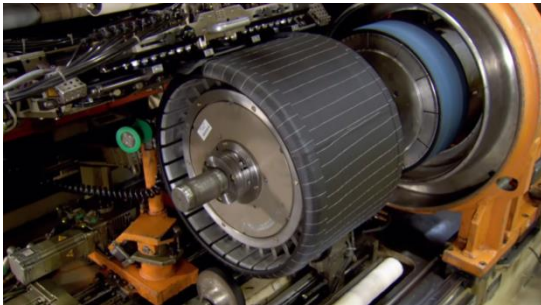


Proizvodnja automobilskih i kamionskih guma

Belt – pojas
Bead – ojačanje
Tread – gazna površina
Side wall – bočna stijenka
Body ply – karkasa



6) Koluti bočne stijenke i prstenovi ojačanja ulaze u stroj za spajanje unutarnjeg sloja gume (sklopivi rotirajući bubanj koji drži dijelove gume). Stroj izrađuje gumu omatajući slojeve gumirane tkanine koje čine tijelo gume (karkasa) oko rotirajućeg bubnja. Krajevi karkase se spajaju ljepilom, postavlja se na mjesto ojačanje i fiksira dodatnim slojem karkase oko ojačanja

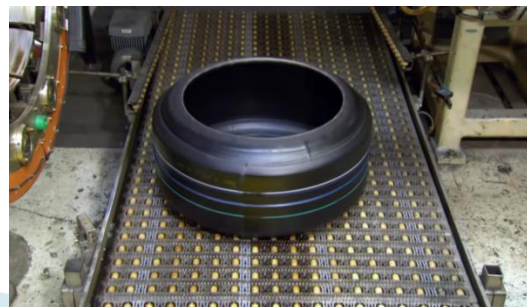
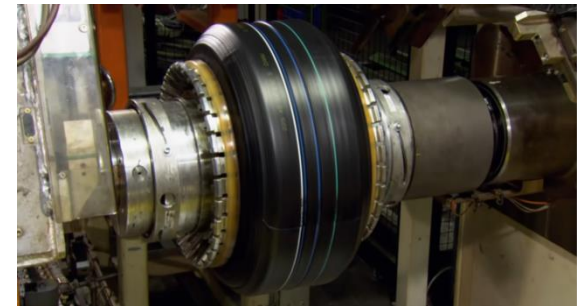
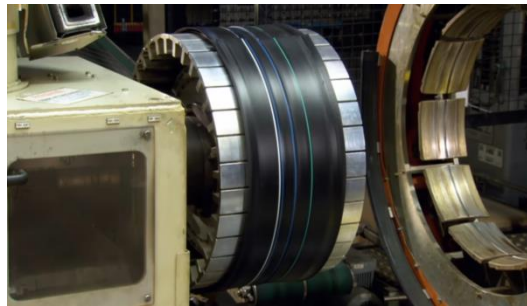


Proizvodnja automobilskih i kamionskih guma

Belt – pojas
Bead – ojačanje
Tread – gazna površina
Side wall – bočna stijenka
Body ply – karkasa



7) Vanjski sloj se sastavlja zasebno. Gazna površina se prenosi na unutarnji sloj (karkasu) i lijepi



„Zelena” guma –
neočvrsnuta guma
bez gaznog profila

Proizvodnja automobilskih i kamionskih guma

8) „Zelena” guma se prenosi u kalup gdje se vulkanizira i dobiva gazni profil



<https://www.youtube.com/watch?v=dLwsoM3WnuQ>