

Svojstva i primjena fluoriranih elastomera

Majkić, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:120081>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Majkić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Karla Majkić

Predala je izrađen završni rad dana: 17. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Majkić

**SVOJSTVA I PRIMJENA
FLUORIRANIH ELASTOMERA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, FKIT

Zagreb, rujan 2024.

SWOJSTWA I PRIMJENA FLUORIRANIH ELASTOMERA

SAŽETAK

Fluorirani elastomeri sintetski su polimeri koji se ubrajaju u M klasu guma, tj. u gume u kojima je polimetilenski lanac zasićen. Najpoznatiji tip ovih guma fluorougljikova je guma FKM pod komercijalnim nazivom Viton. Mogu biti građene od četiri različita monomera: viniliden-fluorida (VF₂), heksafluorpropilena (HFP), tetrafluoretilena (TFE) i perfluorometilviniletera (PMVE). Postoji više vrsta FKM-a ovisno o udjelu fluora, a što je njegov udio u gumi veći, veća je otpornost prema kemikalijama. Proces kojim se proizvode fluorirani elastomeri radikalna je polimerizacija u emulziji, a standardni postupci koji se koriste prilikom oblikovanja su prešanje, injekcijsko oblikovanje, ekstrudiranje i kalandriranje. Fluorirani elastomeri izrazito su stabilni pri visokim temperaturama, otporni su na plamen, starenje, ozon i oksidacijska sredstva. Posjeduju odlična mehanička svojstva koja, uz njihove ostale izvanredne karakteristike, pridonose širokoj primjeni ovih materijala. Koriste se u automobilskoj, zrakoplovnoj, kemijskoj, prehrambenoj, farmaceutskoj te naftnoj i plinskoj industriji. Njihova je glavna upotreba u proizvodnji brtvi koje mogu biti O-prstenovi, V-prstenovi, ravne ili rezane te rotacijske ili klipne brtve. Primjenjuju se i za cijevi kroz koje prolazi vruća voda, vrući zrak, u oblaganju kabela te za izolaciju. Glavni proizvođač proizvoda napravljenih od fluoriranih elastomera je DuPont.

KLJUČNE RIJEČI:

- fluorirani elastomeri
- FKM
- Viton
- vulkanizacija
- otpornost na degradaciju

PROPERTIES AND APPLICATION OF FLUOROELASTOMERS

SUMMARY

Fluoroelastomers are synthetic polymers that belong to the M class of rubbers, specifically to the rubbers where the polymethylene chain is saturated. The most well-known type of these rubbers is the fluorocarbon rubber FKM under the commercial name Viton. They can be composed of four different monomers: vinylidene fluoride (VF₂), hexafluoropropylene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE), and perfluoromethylvinylether (PMVE). There are various types of FKM depending on the fluorine content: with the higher fluorine content in the rubber, the resistance to chemicals is better. The process used to produce fluoroelastomers is radical polymerization in emulsion, and the standard methods used during shaping are pressing, injection molding, extrusion and calendering. Fluoroelastomers are extremely stable at high temperatures, resistant to flame, aging, ozone and oxidizing agents. They possess excellent mechanical properties, which, along with their other remarkable characteristics, contribute to the wide application of these materials. They are used in the automotive, aerospace, chemical, food and pharmaceutical industry as well as in the oil and gas industries. Their main use is in the production of seals, which can be O-rings, V-rings, flat or cut and rotary or piston seals. They are also used for pipes through which hot water and hot air passes, in cable insulation and for the other insulation purposes. The main manufacturer of the products made from fluoroelastomers is DuPont.

KEY WORDS:

- fluoroelastomers
- FKM
- Viton
- vulcanization
- resistance to degradation

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. POLIMERNI MATERIJALI	2
2.2. ELASTOMERNI MATERIJALI	3
2.2.1. Proizvodnja kaučuka i guma	4
2.2.2. Vrste elastomernih materijala.....	12
2.2.3. Primjena elastomernih materijala	13
2.2.4. Fluorirani elastomeri.....	16
3. METODIKA	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Proizvodnja fluoriranih elastomera	21
4.2. Svojstva fluoriranih elastomera.....	23
4.2.1. Kemijska otpornost fluoriranih elastomera	23
4.2.2. Toplinska otpornost fluoriranih elastomera	25
4.2.3. Mehanička i fizikalna svojstva fluoriranih elastomera	26
4.3. Primjena fluoriranih elastomera	27
4.3.1. Primjena fluoriranih elastomera u automobilskoj industriji	29
4.3.2. Primjena fluoriranih elastomera u kemijskoj industriji.....	30
4.3.3. Primjena fluoriranih elastomera u zrakoplovnoj industriji.....	31
5. ZAKLJUČAK	32
6. LITERATURA.....	33
7. POPIS SIMBOLA	36
8. ŽIVOTOPIS	37

1. UVOD

Polimeri su makromolekule vrlo velikih molekulskih masa, sastavljene od istovrsnih ponavljajućih jedinica odnosno mera. Primjena polimera u svakodnevnom životu sve više raste. Upotrebljavaju se za proizvodnju odjeće i obuće, sportske opreme, igračkaka, za pakiranje hrane, dijelova za automobile i avione i dr. Podjela polimera prema porijeklu je na prirodne i sintetske, a prema primjenskim se svojstvima dijele na poliplaste (plastomere i duromere) i elastomere. Elastomerima se smatraju polimeri koji pokazuju svojstva elastičnosti. Takvi polimeri posjeduju svojstvo elastičnosti zbog sposobnosti dugih lanaca da se nakon uklanjanja vanjske sile vraćaju u prvobitno stanje. Jedan od najpoznatijih elastomera je prirodna guma ili poliizopren koji se dobiva procesom vulkanizacije iz kaučuka. Guma postaje elastomer nakon umreženja, a prije toga je termoplastični materijal. Dolazilo bi do trajne deformacije pri djelovanju naprezanja kada ne bi bilo umreženja ^[1-3].

Određeni tipovi fluoriranih materijala ubrajaju se u grupu elastomera. To su sintetski polimeri, a postoje različite vrste fluoriranih elastomera. Razlike u njima su postotak fluora u makromolekuli, viskoznost polimera te tip i udio sredstva za vulkanizaciju. Polimeri koji su visoko ili potpuno fluorirani posjeduju izrazito dobra svojstva u usporedbi s polimerima koji nisu visoko fluorirani. Napravljeni su za primjene u zahtjevnim i opasnim okruženjima sa širokim temperaturnim rasponom i doticajem s kemikalijama, uljima te gorivima. Mogu se kao i ostale gume kombinirati s različitim aditivima za poboljšanje određenih svojstava za posebne primjene. Podložni su svim uobičajenim postupcima obrade elastomera kao što su kompresijsko prešanje, injekcijsko prešanje i ekstruzija. Neki od fluoriranih elastomera poznati su pod komercijalnim imenima Viton A i Viton B, a ubrajaju se u tipove guma koje se nazivaju M gume (gume sa zasićenim polimetilenskim lancem) po općoj klasifikaciji guma, tj. po standardu ASTM D1418. Unutar M guma, ubrajaju se u FKM gume što se odnosi na fluorirane tipove guma ^[4,5]. Na početku su se najviše primjenjivali u zrakoplovnoj industriji, a zbog svoje odlične otpornosti na većinu kemikalija i visoke temperature, postali su materijali za brtvljenje u kemijskoj industriji. Prodrli su i u industriju automobilskih dijelova ^[6].

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri su kemijski spojevi sastavljeni od ponavljajuće jedinice čija molekulska masa može biti od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Naziv polimer grčkog je porijekla, poli znači mnogo, a meros dio. Prvi put je taj naziv upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine. Postoje različite podjele polimera. Prema porijeklu, dijele se na prirodne i sintetske. Neki od prirodnih polimera su škrob, kaučuk, celuloza, pamuk, svila, vuna i biopolimeri. Biopolimeri su prirodni polimeri koji izgrađuju žive organizme. Sintetski polimeri, prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, mogu biti stupnjeviti i lančani, a prema vrsti ponavljanih jedinica, homopolimeri i kopolimeri te prema oblicima makromolekula, linearni, razgranati i umreženi. Podjela polimera prema primjenskim svojstvima je na poliplaste i elastomere, a poliplasti se još dijele na termoplaste ili plastomere i termosete ili duromere. Svojstva polimera ovise o strukturi polimernog lanca, je li on umrežen ili neumrežen te o veličini molekulske mase i kemijskom sastavu. Polimeri se rijetko upotrebljavaju u izvornom obliku te im se dodaju aditivi u relativno malim koncentracijama kako bi im se poboljšala svojstva, a na taj se način dobivaju tehnički upotrebljivi polimerni materijali. Neke od najraširenijih skupina polimernih materijala konstrukcijski su materijali i vlakna, folije, filmovi, veziva, ljepila. Poliplasti su najvažniji konstrukcijski materijali, a nakon njih kaučuci i guma koji se nazivaju elastomerima. Trgovački naziv za poliplaste je plastika, a prije ih se nazivalo plastičnim masama, oni su izgrađeni od linearnih ili razgranatih molekula velikih molekulskih masa. Poliplasti mogu biti amorfni ili kristalasti. Kada se zagrijavaju do temperature taljenja, mijenjaju samo agregatno stanje, a kemijska struktura im ostaje ista. Tada se mogu po želji oblikovati, a procesi zagrijavanja i hlađenja mogu se ponavljati koliko se god puta želi bez da dođe do bitnijih promjena u njihovim svojstvima. Neki od najpoznatijih plastomera su polietilen, polistiren, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat). Duromeri ili termoreaktivne plastične mase u konačnom su obliku umrežene, trodimenzijske strukture. Oni se ne tale, nego im zagrijavanjem na vrlo visokim temperaturama pucaju kemijske veze te se razgrađuje sam materijal. Dobivaju se u dva stupnja: u prvom stupnju polikondenzacijom monomera nastaje reaktivna oligomerna viskozna masa ili lako taljiva krutina koja je pogodna za oblikovanje i preradu, u drugom stupnju zagrijavanjem, nekad i dodatkom umrežavala, prelazi u konačni oblik. Zbog toga duromeri imaju povećanu čvrstoću i njihova mehanička svojstva ne ovise o temperaturnim promjenama dok kod plastomera ovise. Duromere se još

naziva i umjetnim smolama, a neki od najbitnijih su epoksidne smole, melaminske smole, fenol-formaldehidne smole, nezasićeni poliesteri te urea-formaldehidne smole. Veća je količina plastomera, nego duromera i to oko 80 %, ali duromeri su stariji polimeri. Danas se proizvode i polimeri posebnih svojstava kao što su vodljivi polimerni materijali, specijalni nanokompoziti, toplinski postojani polimerni materijali i polimerni svjetlovodni kabeli. Polimerni materijali pokazuju mnoga dobra svojstva i imaju neke prednosti pred drugim materijalima, npr. oni ne hrđaju kao metali, otporniji su prema vlazi od papira i ne pucaju lako kao staklo. Smatra se da je danas oko 20 % plastike nemoguće zamijeniti nekim drugim materijalima. Polimerni su se materijali u Hrvatskoj počeli intenzivno proizvoditi nakon Drugog svjetskog rata ^[1,2,7].

2.2. ELASTOMERNI MATERIJALI

Elastomeri su materijali oni koji pri djelovanju vanjske sile podnose velike deformacije pri čemu ne dolazi do pucanja materijala, a pri prestanku djelovanja vanjske sile, vraćaju se u svoj prvobitni oblik. Osnovno svojstvo elastomera je elastičnost što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije. Deformacija je promjena oblika ili volumena zbog vanjskog naprezanja ili tlaka kojem je tijelo izloženo ^[8].

U gumarstvu se neumreženi polimer naziva kaučukom, a vulkanizacijom proces međusobnog povezivanja molekula kaučuka. Vulkanizacija se obično provodi sumporom ili njegovim spojevima i uz druge dodatke pri čemu se dobiva proizvod pod nazivom guma. Kaučuk i guma imaju zajednički naziv elastomer ^[1].

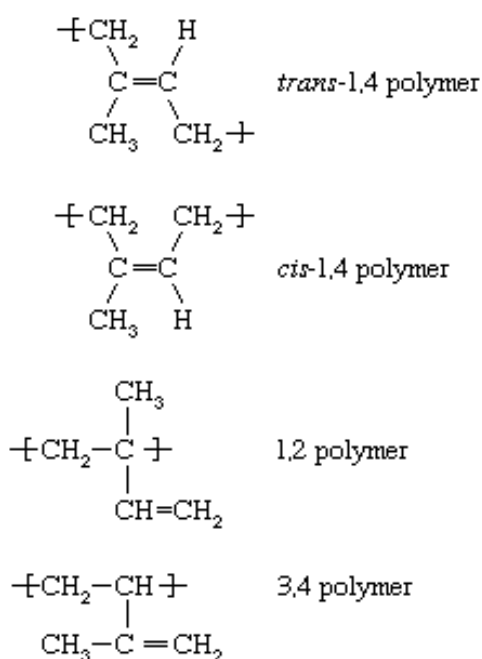
Oni obuhvaćaju sve materijale na bazi prirodnog i sintetskog kaučuka te sintetske polimerne materijale sa svojstvima sličnima kaučuku. Građeni su od dugačkih, lineranih, makromolekulskih lanaca koji su međusobno povezani i umreženi vulkanizacijom. Na taj način njihovo plastično oblikovanje nije moguće, no pokretljivost dijelova lanaca je sačuvana ^[9].

Materijali trebaju ispunjavati dva zahtjeva kako bi se nazivali elastomerima: 1. Kada se rastegnu otprilike 100 %, ne smije doći do pucanja, 2. Prilikom držanja materijala pet minuta na 100 % istezanja, moraju se uvući unutar 10 % od svoje početne duljine unutar pet minuta od puštanja. Većina elastomera posjeduje niz drugih korisnih svojstava kao što su dobra mehanička svojstva, dobra električna i toplinska izolacija, niska propusnost za zrak, plinove, vodu i paru, sposobnost prianjanja na različita vlakna, metale i krutu plastiku ^[5].

Guma kao umreženi polimer dobiven vulkanizacijom ima visoku elastičnost i čvrstoću, ovisno o vrsti, otporna je više ili manje na temperaturu, svjetlo i starenje te je netopljiva [8].

2.2.1. Proizvodnja kaučuka i guma

Prirodni kaučuk proizvod je vrsta drveća poznatih pod zajedničkim nazivom kaučukovac (*Hevea*) iz porodice mlječika (*Euphorbiaceae*). Nalazi se u mikroskopskim cjevčicama koje su raspoređene po cijeloj stabljici i to u obliku koloidne vodene otopine. Koloidna otopina naziva se lateks jer je bijele, mliječne boje te sadrži 30-40 % suhe tvari. Danas je poznato oko 200 vrsta kaučukovaca, a napoznatija i komercijalno najvažnija vrsta je *Hevea brasiliensis* iz koje se dobiva više od 95 % svjetske proizvodnje prirodnog kaučuka. Osnovni sastojak prirodnog kaučuka je poliizopren, a dvostruka veza u izoprenskoj molekuli omogućuje nastajanje polimera u četiri različite konfiguracije koje su prikazane na slici 1.



Slika 1. Četiri izomera poliizoprena [10]

Sve navedene strukture mogu biti zastupljene u molekulama poliizoprena, ali prirodni je kaučuk u potpunosti cis-1,4-poliizopren. Strukture makromolekula koje se sastoje od jedne izomerne vrste nazivaju se stereoregularnim, a njih karakterizira laka kristalizacija. Pod utjecajem sile razvlačenja, prirodni kaučuk vrlo brzo kristalizira. Uz poliizopren, prirodni

kaučuk sadrži od 5 do 8 % drugih sastojaka: oko 2,5 % proteina, 2,5 % tvari topljivih u acetonu, 0,3 % pepela, 0,5 % vlage i može sadržavati kalij, magnezij, bakar i željezo u vrlo malim količinama. Zbog mogućnosti ubrzavanja procesa oksidacije i starenja materijala, ti sastojci ne smiju biti prisutni u većim količinama. Lateks odnosno mliječni sok dobiva se zarezivanjem kore drva kaučukovca. Lateks lagano istječe iz ureza te se sakuplja u obješenu posudu u koju je prije stavljena mala količina natrijeva sulfita ili amonijačna voda. Ti dodaci sprečavaju koagulaciju i nastajanje sivog ili crnog obojenja lateksa zbog reakcije enzima i prisutnih fenolnih smola. Lateks se vrlo brzo regenerira te se zbog toga svaki drugi dan s ureza skida tanki gornji sloj kako bi se oslobodila svježa površina. Svježi se lateks sakuplja i prerađuje u sirovi kaučuk ili se koncentrira i takav transportira i upotrebljava. Prvi korak prerade lateksa uklanjanje je mehaničkih nečistoća (lišće i dijelovi drva) sijanjem kroz gruba sita. Sljedeći je korak razrjeđivanje lateksa vodom te koagulacija kiselinom i soli. Koagulacija se najčešće provodi mravljom kiselinom, no još se može upotrebljavati octena kiselina ili soli, kalijev sulfat ili aluminijev sulfat. Stajanjem se odvaja talog, koji se dalje obrađuje prolazom kroz sustav valjaka te se nakon toga ispiru vodom i izvlači u trake debljine nekoliko milimetara. Dobiveni proizvod sadrži vlagu te se suši nekoliko dana toplim zrakom u tunelima za sušenje i tada poprimi žućkastu boju. Razvrstava se prema boji, prisutnim nečistoćama i vrijednostima modula elastičnosti prethodno vulkaniziranog uzorka. Razlikuju se tri vrste: niskomodulni koji ima crvenu oznaku, srednjomodulni sa žutom oznakom i viskomodulni kaučuk s plavom oznakom ^[11].

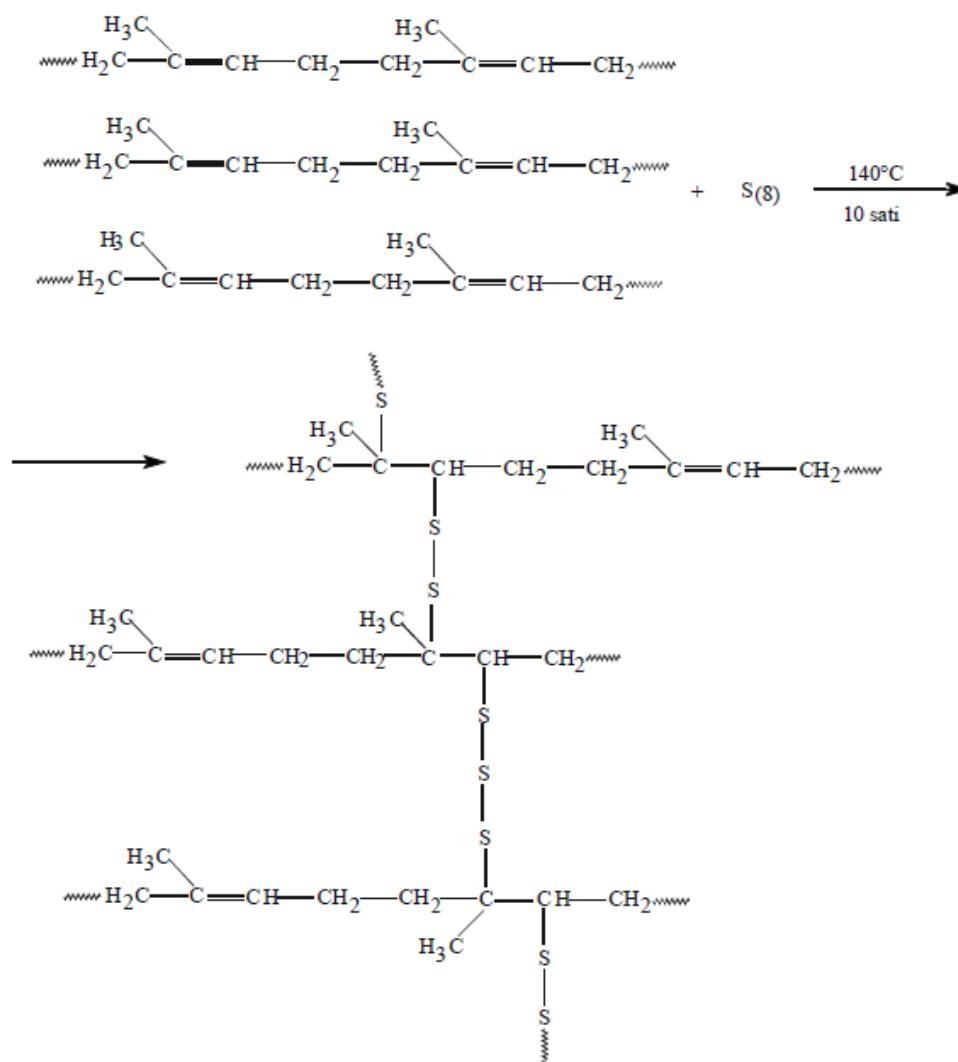
Prirodni i sintetski kaučuk materijal je kojemu se oblik može mijenjati. Prirodni kaučuk termoplastični je materijal koji je pri visokim temperaturama ljepljiv i mekan, a pri nižim tvrd i krt materijal. Kaučuk se mora podvrgnuti mnogim procesima kako bi se dobila guma. Pri procesu proizvodnje gume iz kaučuka, razlikuju se četiri faze: mastikacija, priprema smjese kaučuka i dodataka, oblikovanje poluproizvoda te vulkanizacija ^[8].

Mastikacija je postupak kojim se kaučuku povećava plastičnost što uzrokuje mogućnost postizanja veće homogenosti prilikom miješanja različitih dodataka i punila. Zbog dolaska prirodnog i sintetskog kaučuka u tvornice u velikim balama i komadima, potrebno ih je prije obrade smanjiti pomoću posebnih strojeva koji imaju noževe. Sirovi prirodni kaučuk ima nekoliko puta veću molekulsku masu od sintetskog kaučuka, a zbog toga što sadrži određeni udio gela, nepotpuno je topljiv u otapalima. Do mehaničke i termooksidacijske razgradnje lanaca poli(izoprena) u lance manje molekulske mase dolazi procesom mastikacije. Tijekom ovakvog procesa nastaju makroradikali, a pomoću peptizera, agensa za prijenos rasta lanca,

sprečava se međusobna reakcija makroradikala. Kako bi se proces mastikacije uopće mogao provesti, potrebno je dodati katalizatore odnosno kemijska sredstva za plastificiranje koji ubrzavaju mastikaciju samo uz prisutnost kisika, a najčešće se koriste spojevi sa sumporom, na primjer tiofenoli. Uz pomoć posebnih uređaja, kao što su dvovaljci i miješalice, provodi se mastikacija. Prvo su se upotrebljavali dvovaljci koji još mogu služiti za miješanje dodataka kaučuku te za stvaranje homogene smjese prije vulkanizacije. To je uređaj koji se sastoji od dva valjka koja su smještena u horizontalnoj ravnini pri čemu se rotiraju jedan prema drugome. Na početku rada, postavi se otvor između valjaka tako da rotirajući valjci mogu uhvatiti i povući komade kaučuka. Kada komadi kaučuka prođu između valjaka, vraćaju se i ponovno stavljaju kroz otvor između valjaka. Razmak između valjaka može se prema potrebi proširivati. Određeni se komadi združuju nakon nekoliko prolazaka i tvore jednoliku masu koja stvara prevlaku oko prednjeg valjka te nakupinu materijala pred otvorom valjka. Ponekad se režu dijelovi mase te se skidaju s valjaka i ponovno ubacuju među njih u cilju dobivanja jednolike mase. Vrlo bitna karakteristika, koju valjci moraju posjedovati, vrlo je tvrda površina zbog rezanja traka kaučuka jer onda nož za rezanje upire u površinu valjka. Ako je potrebno, valjci se hlade vodom ili se zagrijavaju parom, uljem ili električnom energijom. Valjci su međusobno povezani zupčanicima s dugačkim zupcima i pokreću se istim motorom. Kako bi se povećala djelotvornost uređaja, prednji se valjak najčešće okreće nešto sporije od stražnjeg. Mastikacija se još može provoditi i u miješalici odnosno mikseru. Mogu se koristiti i za miješanje smjese kaučuka i dodataka. Takav uređaj sastoji se od zatvorene komore s dva rotora nepravilnog, kruškolikog oblika. Rotori se okreću jedan prema drugome i pri tome tiskaju i miješaju kaučuk između valjaka te i između pojedinog valjka i stijenke komore. Pri korištenju miješalice, proces se odvija mnogo djelotvornije i u većem prostoru, a za samu mastikaciju u miješalici potrebno je manje vremena, nego za mastikaciju između valjaka. Okretanjem rotora različitim brzinama povećava se djelotvornost miješanja. Kada je mastikacija završila, ispušta se kaučuk otvaranjem dna miješalice. Cijela ispuštena smjesa odvodi se u stroj s dvovaljcima koji je homogeniziraju i oblikuju ploče prikladne za daljnju obradu ^[8,12].

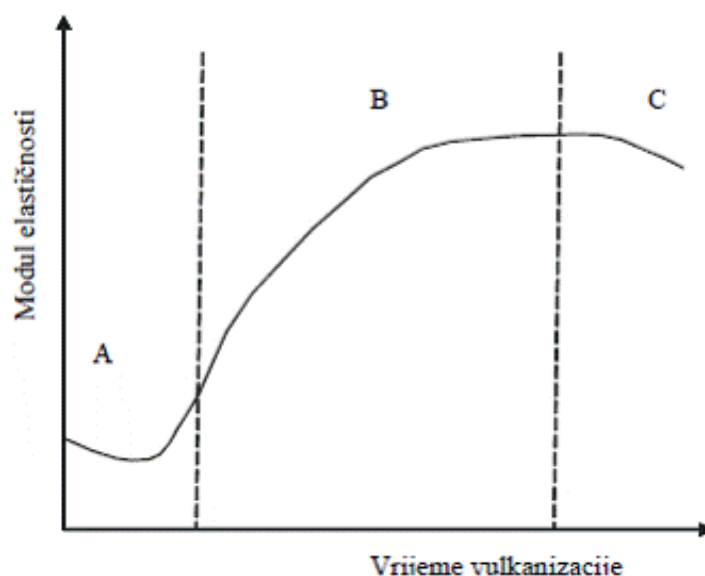
Druga faza pri proizvodnji gume iz kaučuka priprema je kaučukove smjese. Kvaliteta gotovog proizvoda ovisi o sastavu te homogenosti kaučukove smjese prije same vulkanizacije. Glavni sastojak bilo koje smjese iz koje se prerađuje guma je kaučuk, no smjesa mora sadržavati i sredstvo za vulkanizaciju, ubrzivač vulkanizacije i aktivator ubrzivača. Uz osnovne sastojke, smjesa može sadržavati različite dodatke čiji je cilj olakšati prerađivanje, sniziti cijenu gotovog produkta i postići željena svojstva budućeg produkta. Svaka kaučukova smjesa sadrži oko 10

do 20 različitih dodataka. U ovom slučaju, relativni sastav smjese ne izražava se u postocima, nego se količina kaučuka kao glavnog sastojka smjese označuje sa 100, a količina ostalih komponenata u odnosu na količinu kaučuka jedinicom *phr* (*parts per hundred*). Kao sredstvo za vulkanizaciju, najčešće se koristi sumpor i mora biti relativno čist (<95 %), ne smije sadržavati kiseline i treba biti samljeven na određenu veličinu zrna kako bi se mogao jednoliko rasporediti u kaučuku. Kaučuci čije makromolekule sadrže dvostruke veze mogu se vulkanizirati pomoću sumpora. Uz pomoć sumpora u procesu vulkanizacije nastaju jaka kemijska umreženja (do 5 %) između polimernih lanaca kaučuka uz otvaranje nekih dvostrukih veza, slika 2. [8,12].



Slika 2. Vulkanizacija kaučuka [12]

Procesom vulkanizacije smanjuje se gibljivost polimernih lanaca te onemogućava tečenje pri višim temperaturama, a uz to i sam materijal prestaje biti krt pri niskim temperaturama zbog čvrste povezanosti molekula koje nije lako razdvojiti. Time se postižu svojstva gume koja su potrebna za njezinu upotrebu. Povoljan proces s ekonomskog gledišta, laka regulacija brzine dodatkom ubrzivača ili usporivača, pažljivim vođenjem procesa i doziranjem sumpora može se utjecati na stupanj umreženja kaučuka i na svojstva gotovih produkata: to su samo neke od prednosti vulkanizacije sumporom. Krivuljom vulkanizacije prikazuje se stupanj umrežavanja tijekom vulkanizacije. Ona predstavlja promjenu nekog svojstva materijala koje je proporcionalno stupnju umrežavanja, s vremenom vulkanizacije [8,12].



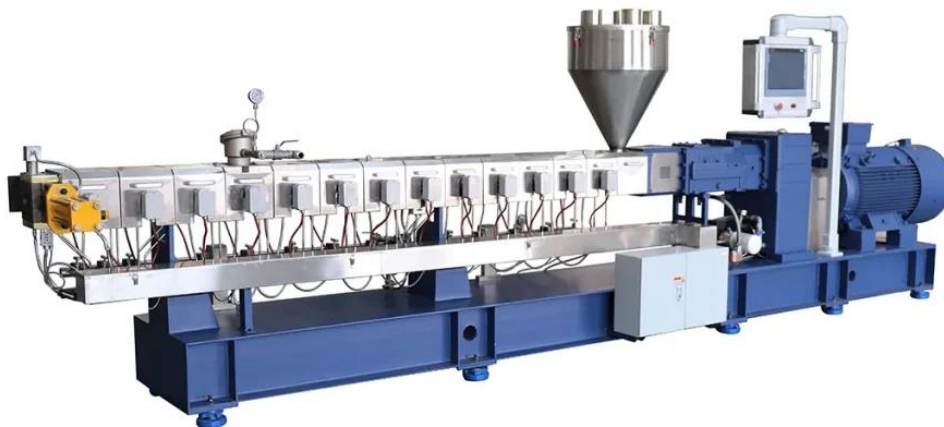
Slika 3. Tipična krivulja vulkanizacije prirodnog kaučuka [13]

Na slici 3. prikazana je tipična krivulja vulkanizacije prirodnog kaučuka koja prolazi kroz tri područja, područje A naziva se vrijeme predumreženja, područje B je period očvršćivanja, a u području C dolazi do preumreživanja ili prejakog očvršćivanja. Vulkanizacija je moguća i bez sumpora te se umjesto sumpora mogu upotrebljavati peroksidi za kaučuke bez dvostrukih veza. Metalni oksidi koriste se za umrežavanje kaučuka koji sadrže halogene elemente. U principu je vulkanizaciju moguće provesti bez sredstva za vulkanizaciju te se u tom slučaju umrežavanje postiže djelovanjem jakog zračenja, npr. pomoću γ -zraka. Ubrzivači su sastavni dio smjese za vulkanizaciju jer je bez njih vulkanizacija spora te su potrebne velike količine sumpora i visoke temperature, a produkt je slabe čvrstoće i otpornosti prema starenju. Najčešći ubrzivači su organski spojevi kao što su tiazoli, sulfonamidi, ditiokarbamati itd., pomoću njih se vrijeme

vulkanizacije smanjuje s nekoliko sati na otprilike 15 minuta. Pomoću aktivatora potiču se ubrzivači vulkanizacije na reakciju. Kao sredstva za umrežavanje, još se mogu koristiti metalni oksidi, npr. magnezijev i cinkov oksid u kombinaciji te smole koje sadrže različite funkcionalne skupine koje su lako reaktivne pa preko tih funkcionalnih skupina dolazi do umreženja. Neke od smola koje se koriste za umreživanje fenolne su smole, epoksi smole, organske kiseline te polifunkcionalni amini [8,12].

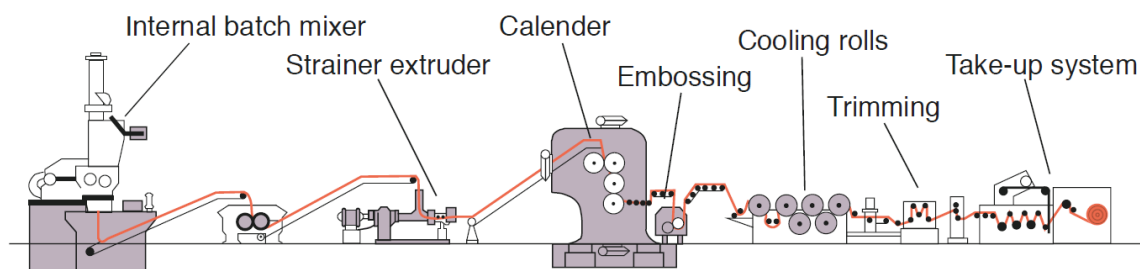
Starenje podrazumijeva štetne promjene koje se tijekom vremena zbivaju na površini ili u čitavoj gumi. Djelovanje kisika, ozona, topline, vlage ili svjetla jako umanjuje upotrebljivost gume i gumenih proizvoda zbog čega se koriste sredstva protiv starenja, a to su antioksidansi odnosno aromatski amini i fenoli. Količina sredstava protiv starenja, koja se dodaju u kaučukovu smjesu prije samog oblikovanja i vulkanizacije, iznosi od 0,5 do 2,5 phr. Punila se dodaju kako bi se snizio udio kaučukove mase čime se snižava i cijena proizvoda te da djeluju na svojstva proizvoda. Imaju veliki utjecaj na čvrstoću i otpornost prema habanju. Čađa je najvažnije punilo kaučukovih smjesa. Čađa čini oko 30 % težine automobilske gume i povećava njeno trajanje deset puta. Još neka od punila koja se koriste su kaolin, kreda, različiti silikati, metalni oksidi i karbonati. Ti dodaci mogu biti aktivni ili neaktivni, a ako su aktivni, onda direktno utječu na svojstva. Upotrebljavaju se pigmenti, za bojenje kaučukove smjese prije vulkanizacije, koji daju boju gotovom proizvodu. Anorganski pigmenti bolji su od organskih jer su postojaniji i otporniji. Omekšivači se dodaju u prilično velikim količinama, a njihova je svrha poboljšanje nekih fizičkih svojstava proizvoda i tečenje smjese, bolje umješavanje i raspodjela drugih dodataka te djelomična zamjena skupog kaučuka. Prirodne tvari kao što su mineralna ulja, masne kiseline, masti i ulja služe kao omekšivači. Sintetski omekšivači različiti su eteri, tioesteri te esteri fosforne, adipinske ili sebacinske kiseline. Faktis je produkt djelovanja sumpora na dvostruke veze nezasićenih ulja, služi kao nadomjestak za kaučuk i dodaje se kaučukovoj smjesi. Utječe na otpornost prema toplini, a zatim i na ponašanje i otpornost površine predmeta. Strojevi koji služe za mastikaciju mogu se koristiti i za pripremu same smjese. U svim velikim tvornicama guma, upotrebljavaju se isključivo miješalice za pripremu smjesa dok se strojevi s valjcima rijetko upotrebljavaju. Pojedine se komponente dodaju određenim redosljedom i automatski. U miješalicu se prvo dodaje kaučuk koji se kratko promiješa, a zatim se dodaje punilo, omekšivač te ostali dodaci. Zbog naglog porasta temperature smjese, rotor se intenzivno hlade vodom. Zatim se dodaje sredstvo za vulkanizaciju [8,12].

Treći korak u proizvodnji gume oblikovanje je proizvoda prije vulkanizacije što znači da se dobro izmiješana smjesa kaučuka oblikuje, formira u predmete ili materijal iz kojeg će nakon vulkanizacije nastati konačni gumeni proizvodi kao što su automobilske gume, izolacija električnih vodiča, gumene površine, gumene cijevi, crijeva, brtve te različiti gumeni proizvodi poput čepova i pločica. Glavni postupci kojima se oblikuju poluproizvodi prije vulkanizacije su ekstrudiranje, kalandriranje te oblikovanje u kalupima. Ekstrudiranje je proces kontinuiranog potiskivanja polimerne taljevine kroz mlaznicu i nastanka zadanog oblika proizvoda odnosno ekstrudata i to je najrašireniji postupak prerade polimera. Unutar ekstrudera nalazi se pužni vijak koji se rotira u stacionarnom cilindru. Na samom kraju cilindra, nalazi se „glava“ na koju se mogu staviti različiti profili za postizanje željenog presjeka. Ekstruder ima temperaturne zone. Proces se odvija u jednopužnom ili dvopužnom ekstruderu ^[8].



Slika 4. Dvopužni ekstruder ^[14]

Kalandriranje je kontinuirani postupak proizvodnje beskonačnih traka provlačenjem omekšane polimerne smjese između parova valjaka i njezinog skraćivanja u zadani oblik proizvoda, kalandrata. Stroj koji smjesu kaučuka i dodataka formira u ploče željene debljine naziva se kalandar i on se sastoji od 2 do 4 valjaka koji se mogu zagrijavati i hladiti te im se međusobni razmaci mogu mijenati. Tipični sustav za kalandriranje sastoji se od plastične jedinice, kalandera, jedinice za hlađenje, akumulatora i postaje za namotavanje ^[8,15].



Slika 5. Shematski prikaz tipičnog procesa kalandriranja ^[15]

Oblikovanjem u kalupima dobivaju se čepovi, brtve te automobilske gume. Više je načina oblikovanja u kalupima, na primjer injekcijsko prešanje pri čemu se predmeti odmah i vulkaniziraju. Zbog razlike u toplinskom širenju između kaučuka i metala od kojeg je građen kalup, predmet je uvijek manji od dimenzije kalupa. Još neki od postupaka oblikovanja su gumiranje tkanina, konfencioniranje i uranjanje. Prilikom proizvodnje spužvaste i pjenušave gume, u kaučukovu se smjesu dodaju sredstva koja prilikom zagrijavanja razvijaju plinove. Ako se plin razvija nakon vulkanizacije dobiva se pjenasti materijal, a spužvasti ako se plin razvija prije same vulkanizacije. Moguće je pregrijavanje ako se vulkanizacija ne provodi duže pri niskoj temperaturi jer se tijekom vulkanizacije zbog velike količine sumpora razvija velika količina topline ^[8].

Postoji nekoliko načina provođenja vulkanizacije u velikim postrojenjima i tvornicama gume i gumениh proizvoda, a to su vulkanizacija u autoklavima, kontinuirana vulkanizacija te vulkanizacija uz prešanje. Vulkanizacija u autoklavima provodi se pomoću vodene pare ili vrućeg zraka. Prilikom vulkanizacije vodenom parom, koriste se cilindrični autoklavi koji mogu biti vertikalni ili horizontalni. Jednoliko zagrijavanje predmeta prednost je vulkanizacije pomoću vodene pare. Mana vulkanizacije vrućim zrakom vrlo je laka mogućnost oksidacije kaučuka na zraku te se ona koristi samo u slučajevima kada nije moguća vulkanizacija vodenom parom ili ako je moguće provesti vulkanizaciju u vrlo kratkom vremenu. Kontinuirana vulkanizacija najčešće slijedi nakon ekstrudiranja ili kalandriranja. Prilikom proizvodnje kaučukom izoliranih žica, prvo se puni ekstruder kaučukovom smjesom koja je prethodno umiješana, u ekstruderu se smjesa tali i prevlači metalne žice. Nakon izlaska iz ekstrudera ili kalandera, kontinuirano se provode proizvodi kroz uređaj za vulkanizaciju. Sastavni korak u vulkanizaciji uz prešanje oblikovanje je proizvoda u kalupima prešanjem uz istodobno zagrijavanje vodenom parom. Najčešće se provodi u jakim hidrauličnim prešama ^[8].

2.2.2. Vrste elastomernih materijala

Elastomeri su materijali koji se naširoko upotrebljavaju, iz njih se izrađuju različiti proizvodi kao što su gume za prijevozna sredstva i uređaje, elementi za različite vrste brtvljenja kao što su O-prstenovi, uljne brtve, meke brtve, koriste se za spojne elemente, pokretne trake, remene, čepove, rukavice, čamce itd..

Standard ASTM D1418 govori o općoj klasifikaciji guma. Prema kemijskom sastavu polimernog lanca, gume se dijele na sljedeće tipove:

M – zasićeni polimetilenski lanac

N – sadrže dušik u polimernom lancu

O – sadrže kisik u polimernom lancu

R – nezasićeni ugljikov lanac

Q – sadrže silicij u polimernom lancu

T – sadrže sumpor u polimernom lancu

U – sadrže ugljik, kisik i dušik u polimernom lancu (poliuretanske gume)

Z – sadrže fosfor i dušik u polimernom lancu

Smjese kaučuka identificiraju se korištenjem oznaka klasa za vrste guma u mješavini, s time da je glavna komponenta navedena na prvom mjestu ako je sastav poznat i abecednim redom ako su gume prisutne u jednakim količinama. Na slici 4., nalazi se tablica koja prikazuje nomenklaturu koja se koristi za uobičajene vrste elastomera prema ASTM D1418 i ISO/DIN1629.

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	-

Slika 6. Nomeklatura elastomera prema ASTM D1418 i ISO/DIN1629 ^[5]

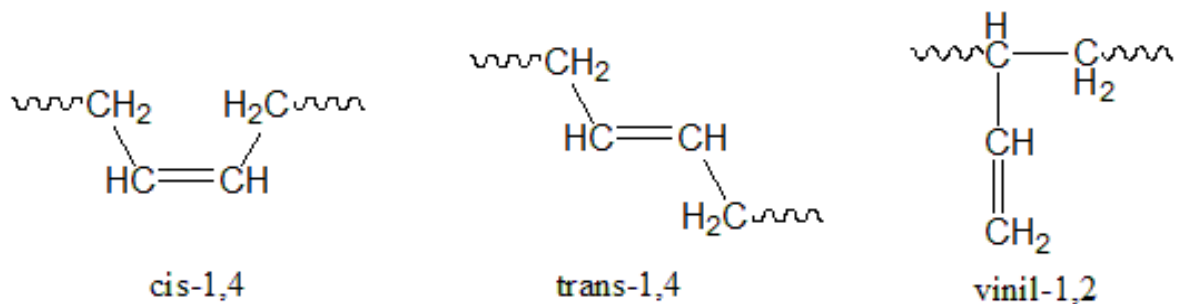
Inače se sintetske gume dijele na gume za normalnu upotrebu što su obične gume te na gume za specijalnu upotrebu, tzv. specijalne gume. Obične gume ne trebaju imati povećanu otpornost na bubrenje u tekućinama kao što su ulja i benzin, a moraju biti i dovoljno niske cijene. Specijalne gume nadmašuju obične po jednom ili više svojstava i u lancu se najčešće nalaze atomi dušika, kisika, silicija, sumpora, fluora, broma te klora. Najbitnije podgrupe su gume koje su otporne na toplinu i gume otporne na bubrenje u uljima i ostalim tekućinama ^[5,8].

2.2.3. Primjena elastomernih materijala

Zbog svojih jedinstvenih svojstava, elastomeri se koriste u velikom broju industrija u različitim primjenama. Prirodni kaučuk, koji se ubraja u R gume s nezasićenim ugljikovim lancem, upotrebljava se za izradu antivibracijskih nosača, spojnice, opruga, ležajeva, gumениh traka i ljepila. Etilen-propilen kopolimer (EPM) i etilen-propilen-dienski kopolimer (EPDM) koriste se u proizvodnji spremnika za kemikalije kao što su kiseline, lužine, soli, oksidacijske otopine, polarna otapala te za specijalne brtve, mase za brtvljenje prozora na vozilima, izolaciju ravnih krovova, oblaganje kablova, izradu izolacijskih slojeva i za proizvodnju cijevi kroz koje prolazi vruća voda, vrući zrak ili rashladna sredstva. EPDM se još koristi kao modifikator plastike.

EPDM je najotpornija guma prema utjecaju vruće vode i pare te je još otporan na povišene temperature, ozon te na starenje. *Hypalon* je komercijalni naziv za klorsulfonirani polietilenski kaučuk (CSM) zbog prisustva klora otporan je na vatru, ulja, jake kiseline te na djelovanje mikroorganizama. U odnosu na ostale tipove guma, ima superiornu otpornost na utjecaj ozona i anorganskih kiselina. Primjenjuje se za cijevi i dijelove za kemijsku aparaturu i rashladne uređaje, koristi se i za izradu brtvi i različitih predmeta u automobilskoj industriji. Služi i za oblaganje žica i kabela izolacijskim slojem zbog svoje otpornosti na UV svjetlo. Upotrebljava se za izradu ljepila i pokrovnih slojeva.

Tijekom polimerizacije butadiena nastaje smjesa različitih struktura koje su prikazane na slici 5.



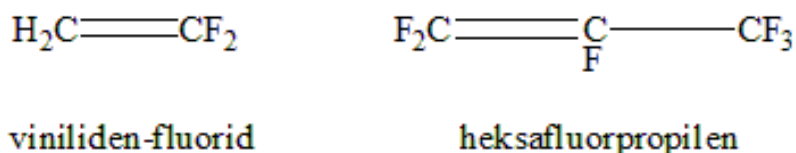
Slika 7. Izomeri polibutadiena od kojih se sastoji smjesa

Polibutadienski kaučuk (BR) se prerađuje u smjesi sa stiren-butadienskim (SBR) i nitrilnim kaučukom (NBR) kako bi mu se poboljšala svojstva te je dobiveni proizvod otporan prema habanju. U proizvodnji automobilskih guma, koristi se više od 90 % cis-1,4-polibutadiena. Služi za izradu proizvoda kojima je potrebna velika otpornost na habanje, npr. za transportne trake. Zbog svoje odlične elastičnosti i podatnosti na niskim temperaturama, prikladan je za vozne površine zimskih guma. BUDENE® 1207, proizvođača Goodyear, koji je postojan na niskim temperaturama, otporan na abraziju te sadrži veliki udio cis-1,4-polibutadiena, primjer je gume dobivene od BR. SBR je najvažniji i široko upotrebljavan sintetski kaučuk i zauzima preko 60 % ukupne proizvodnje sintetskih kaučuka. Primjenjuje se u automobilskoj industriji i u izradi gumenih potplata, služi za izradu različitih gumenih proizvoda za svakodnevnu upotrebu. Neki od glavnih proizvođača SBR-a su Firestone, Goodyear, JSR, Dynasol, Eni, LG Chem i dr. NBR se upotrebljava kada je potrebna povišena otpornost prema uljima i tekućim pogonskim gorivima. Služi za proizvodnju cijevi, spremnika, a zatim i predmeta koji su u dodiru s tekućim gorivima, uljima i mastima. Od NBR-a proizvode se rukavice koje su

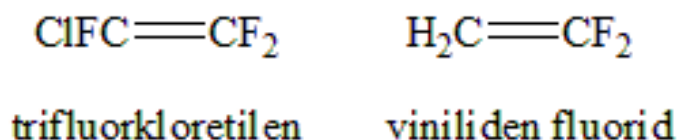
otpornije na pucanje rukavica od prirodne gume. Glavni proizvođači NBR-a su LG Chem, Zeon i Lanxess. Polikloropren (CR) zbog atoma klora posjeduje visoku otpornost prema termičkoj ili oksidacijskoj razgradnji odnosno starenju. DuPont – Neoprene® glavni je proizvođač CR-a. Primjenjuje se u proizvodnji profila za automobile, gumenih cijevi za kemijsku i naftnu industriju, izolaciju, brtve i ostale dijelove za strojeve. Glavna je upotreba CR-a u proizvodnji ronilačkih odijela. Silikonski kaučuk, koji se ubraja u Q klasu guma, zbog jake stabilnosti veze Si-O ima odlična svojstva, a neka od njih su dobra električna svojstva, dobra kemijska stabilnost, dobra otpornost na gorenje te superiorna otpornost na visoke i niske temperature. Neke od primjena silikonskog kaučuka u proizvodnji su cijevi za vrući zrak i kisik, za brtvljenje prozora i vrata aviona, izolaciju žica i kabela, u izradi brtvi za hladnjake i zamrzivače, sušionike, transformatore te u industriji medicinske opreme i uređaja za cijevi za transfuziju krvi, maski za kisik te za dijelove injekcija. Wacker, Dow Corning, Momentive, Shin-Etsu, Evonik i BlueStar neki su od glavnih proizvođača silikonskih guma. Polisulfidni kaučuk (TM) je na tržište došao pomoću tvrtke Thiokol Chemical Corp stoga se ovaj kaučuk naziva THIOKOL. Uglavnom se primjenjuje za ljepila i brtvila u građevinarstvu, zrakoplovstvu te u automobilskoj industriji. Zbog svoje otpornosti prema djelovanju otapala i ulja, visokomolekulski polisulfidni kaučuk koristi se u proizvodnji cijevi, brtvi i predmeta koji dolaze u dodir s tekućim gorivima ili različitim otapalima dok se polisulfidni kaučuk niske molekulske mase upotrebljava u građevinarstvu kao masa za ispunjavanje procijepa i pukotina. BlueStar, PolySpec i Zeon glavni su proizvođači TM-a. U O gume ubraja se eniklorohidrińska (ECO) guma koja se upotrebljava za izradu brtvi, crijeva, remena i prstenova. Ove su gume vrlo bitni sastojak ljepila, a zbog korozivnog djelovanja na metale, nisu prikladne za povezivanje gume i metala. Glavni su proizvođači ECO guma Zeon i Osaka Soda. Poliuretanske gume, AU i EU, proizvodi Parker, a upotrebljavaju se u slučajevima kada je potrebna velika otpornost na habanje, velika čvrstoća i dobra otpornost na ulja i otapala, a koriste se za hidrauličke i klipne brtve, dijafragme, transportne trake, crijeva, sportsku opremu kao što su kotači na koturaljkama i skateboardima. Vrlo je bitna njihova upotreba za premaze i obloge otporne na habanje. Na temelju navedenog, vidljivo je da se danas elastomeri primjenjuju u raznim industrijama kao što su naftna i plinska, automobilska i građevinska, u poljoprivredi te u medicini ^[8,16].

2.2.4. Fluorirani elastomeri

Fluorirani elastomeri pripadaju klasi M guma, a neki od njih su FKM, fluorougljikova guma, koja je poznata pod komercijalnim imenom Viton, te poliklorotrifluoretilen (CFM), guma koja osim fluora sadrži i klor. FKM je kopolimer heksafluorpropilena i viniliden-fluorida čije su strukture prikazane na slici 6, a CFM je kopolimer trifluorkloretilena i viniliden-fluorida čije se strukture nalaze na slici 7. CFM je bio prvi fluorirani elastomer koji je imao svojstva kaučuka [8].



Slika 8. Strukture kopolimera od kojih je izrađena FKM guma



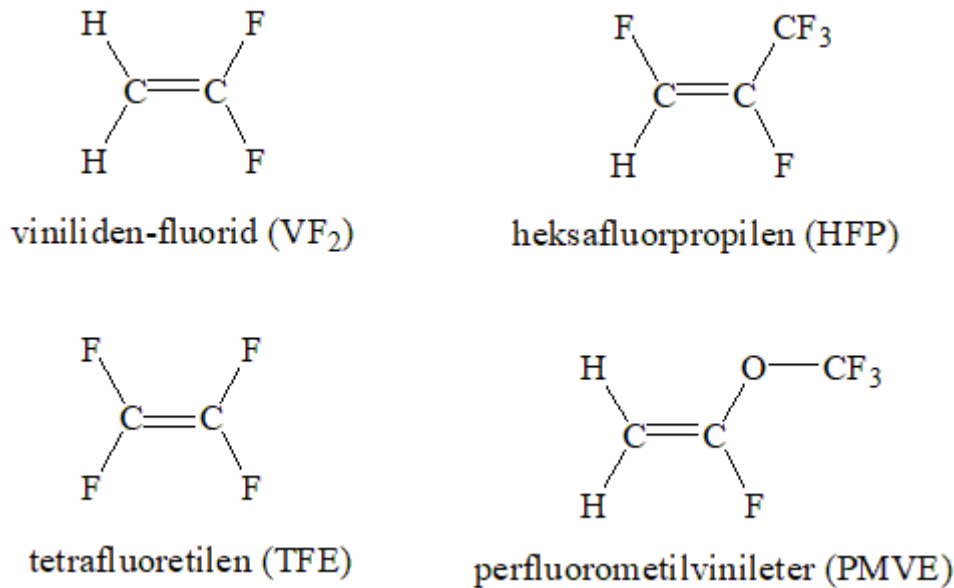
Slika 9. Strukture kopolimera od kojih je izrađena CFM guma

Fluoroelastomeri se upotrebljavaju u temperaturnom području od $-20\text{ }^\circ\text{C}$ do $230\text{ }^\circ\text{C}$ pa i do $300\text{ }^\circ\text{C}$, ali u kratkom vremenskom periodu. Izrazito su postojani prema visokim temperaturama, a imaju i veliku otpornost prema toplini i plamenu pa i prema starenju, ozonu, oksidacijskim sredstvima, raznim kemikalijama i uljima. FKM i CFM otporni su na određene kemikalije, a one su mineralne kiseline, ulja, goriva i maziva. Imaju i dobru otpornost na abraziju i niske temperature. Njihova čvrstoća je vrlo dobra, a izrazito su nepropusni za plinove. Kada se upotrebljavaju na jako visokim temperaturama, mora se izbjegavati veliko mehaničko opterećenje. Ubrajaju se u najskuplje tipove kaučuka [17,18].

Mane fluoroelastomera su srednja otpornost na pucanje te rast trganja, a i vrlo mala otpornost na otapala s kisikom. Imaju ograničenu otpornost na vodenu paru i vruću vodu. Postoji više vrsta FKM-a na temelju monomera koji se koriste za proizvodnju. Proizvođač DuPont razvio je mnoge vrste Vitona. Između različitih vrsta Vitona, postoje razlike u mehaničkim svojstvima kao i u kemijskoj otpornosti [5,8].

Element fluor dodao se gumi kako bi nastali fluoroelastomeri koji pokazuju puno bolja svojstva od običnih elastomera. Oni se zbog svoje postojanosti na visoke temperature i otpornosti na organska ulja koriste u sustavima za gorivo i motore za komponente automobila. C-F veze FKM-a jače su od C-C i C-H veza, izrazito su stabilne i imaju visoku energiju disocijacije što ih čini manje osjetljivima na degradaciju ^[19].

FKM može biti građen od četiri različita monomera koju su prikazani na slici 8.



Slika 10. Strukture monomera od kojih može biti građena FKM guma

Vrlo bitan parametar svake FKM gume udio je fluora. Najčešće je udio fluora između 66 i 70 %. Što je veći udio fluora, bolja je otpornost na kemikalije. Postoji više vrsta FKM-a i one su:

- 1) A tip: FKM – A (Viton A) najrašireniji je polimer u današnjoj industriji i najisplativiji, a sastoji se od VF₂ i HFP. Udio fluora koji sadrži je oko 66 %. Prvi put je napravljen u kasnim 1950-ima za svemirski program, a danas se generalno koristi zbog odlične otpornosti na tekućine, posebno na automobilska goriva i maziva te zbog povišenih radnih temperatura.
- 2) B tip: FKM – B (Viton B) terpolimer je koji sadrži od 68 do 69 % fluora. Sastoji se od monomera VF₂, HFP te TFE. Koristi se u kemijskoj obradi i u industrijama za proizvodnju električne energije. Služi za brtvljenje spremnika mineralnih kiselina kao što su sumporna kiselina i druge agresivne kemikalije koje se prenose

željeznicama i cisternama za teret. Mogu se formulirati s peroksidnim sustavima kako bi postali još otporniji na jake kiseline, vruću vodu i paru.

- 3) F tip: To je terpolimer najnovije generacije elastomera s visokim udjelom fluora, koji u ovom slučaju iznosi čak 70 %. Odličan je elastomer za brtvljenje spremnika za suvremena goriva i maziva. Ima svojstvo otpornosti otporni na koncentrirane anorganske kiseline, vruću vodu i paru.
- 4) Viton GF tip je tetrapolimera koji sadrži 70 % fluora. Od svih je vrsta FKM-a najotporniji na tekućine, tj. posjeduje visoku otpornost na vodu, paru i kiseline.
- 5) Viton GFLT (LT u imenu znači „*low temperature*“ odnosno niska temperatura) dizajniran je kako bi se zadržala kemijska otpornost materijala i otpornost na toplinu. Obično je u njima udio fluora 67 %. Imaju vrlo dobra svojstva na niskim temperaturama i najniže bubrenje. Mogu efikasno brtviti u statičkoj primjeni do – 40 °C.
- 6) Fluorosilikonska guma (FVMQ)
- 7) Perfluoroelastomer (FFKM) koji je poznat pod komercijalnim imenom Kalrez. To je elastomerni oblik politetrafluoretilena (PTFE) i zadržava kemijsku otpornost na temperaturama sve do 327 °C [20].

Tablica 1. Tip i monomeri fluoriranih elastomera [20]

Tip FKM	Monomeri
Viton A	VF ₂ + HFP
Viton B	VF ₂ + HFP + TFE
F tip	VF ₂ + HFP + TFE
Viton GF	VF ₂ + HFP + TFE + CSM
Viton GFLT	VF ₂ + PMVE + TFE + CSM
FFKM	TFE + PMVE + CSM

Fluoroelastomeri su se razvili 1940-ih i 1950-ih nakon otkrića u E.I. Du Pont de Nemours & Company, današnja DuPont tvrtka. Viton tvrtke DuPont upotrebljava se u zrakoplovnoj i industrijskoj opremi koja je podvrgnuta ekstremnim uvjetima i za čiju je izradu potreban materijal visoke izdržljivosti i postojanosti [21].

Koriste se za izradu predmeta i dijelova od kojih se traži izvanredna izdržljivost tijekom dužeg perioda. Njihova je glavna primjena u proizvodnji brtvi za dijelove različitih postrojenja kao što su uređaji za podmazivanje i hidraulički uređaju. Koriste se i za izradu brtvenih prstenova za brodske i avionske motore i pogonske uređaje svemirskih brodova. Mogu se upotrebljavati kao izolatori u dalekovodima ^[8].

3. METODIKA

Ovaj rad obuhvaća pregled literature i znanstvenih istraživanja o proizvodnji, svojstvima i primjeni fluoriranih elastomera. Navedeni su različiti načini proizvodnje i primjene fluoriranih elastomera te njihova svojstva koja doprinose širokoj primjeni ovih materijala, uz osvrt na njihove prednosti i nedostatke.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Proizvodnja fluoriranih elastomera

Fluorirani kaučuk priprema se kopolimerizacijom viniliden-fluorida (VF_2) s nekim od fluoralkena, tj, s tetrafluoretilenom (TFE) ili heksafluorpropilenom (HFP). U reakcijskoj se smjesi, uz viniliden-fluorid, mogu nalaziti i dva različita fluoroalkena kako bi nastali različiti tipovi fluorougljikove gume. Fluorirani elastomeri dobivaju se radikalskom polimerizacijom u emulziji. Radikalska polimerizacija odvija se na temperaturi od 20 do 80 °C i tlaku od 2 do 10 MPa. Neke vrste amonijevih soli služe kao emulgatori, a različiti peroksidi kao inicijatori. Kopolimerni vulkanizirani kaučuk vulkanizira se pomoću diamina, ditiola ili peroksida čime nastaju produkti s velikim udjelom fluora i koji na niskim temperaturama imaju postojana svojstva. Karakteristične su značajke fluoriranih elastomera visoka polarnost i molekulska masa te visoka viskoznost koja naraste kada je punilo s kojim su pomiješani čađa. Reološka svojstva elastomera vrlo su bitna jer ona određuju karakteristike procesa tijekom miješanja, preoblikovanja i kalupljenja. Osnovna su načela u pripremi fluoroelastomera nepostojanje bilo kakvog izvora kontaminacije i minimalna izloženost vodi te potreba za unosom energije. Kontaminacija elastomera tijekom miješanja može pogoršati upotrebljivost proizvoda, a kontaminacija sastojcima ili uljima za smjesu koja su slučajno dodana mogu utjecati na obradu i vulkanizaciju. Apsorpcija vode iz različitih izvora ubrzava stvrdnjavanje. Postupak koji je vrlo popularan za preradu fluoriranih elastomera otvoreno je mljevenje jer nije skupo, stroj se lako čisti i praćenje procesa je lagano, no ograničena je produktivnost te dolazi do onečišćenja okoliša i loša je kontrola samog procesa. Ovisno o punilu, mješavini polimera i veličini mlina, vrijeme mljevenja je oko 25 do 40 minuta pri maksimalno 80-90°C. Vrlo je jednostavan postupak, nakon formiranja valjka dodaju se metalni oksidi, a zatim punila i plastifikatori te na kraju slijedi vulkanizacija. Zbog bolje raspodjele sredstva za vulkanizaciju, ona se dodaje uz malu količinu punila. Nakon što je miješanje provedeno nekoliko puta, mješavina se izvlači u obliku plahte određene debljine i onda se ohladi. Kada se koriste unutarnje miješalice, potrebno je intenzivno hlađenje i niska početna temperatura kako komponente ne bi pregorjele. Fluoroelastomerni spojevi trebaju se analizirati uzimanjem uzoraka za reometar i druge testove nakon oblikovanja, a testiranja se provode prema ASTM ili DIN standardima u industriji guma. Standardne tehnologije oblikovanja, poput prešanja, injekcijskog oblikovanja, ekstrudiranja i kalandriranja, primjenjive su i za fluorirane elastomere. Oko 60 % fluoriranih elastomera obrađuje se metodom kompresijskog oblikovanja. Ovaj proces omogućava proizvodnju relativno malih količina komponenti. Priprema kalupa dosta je komplicirana, oni moraju

odgovarati obliku i masi komponenti. Na unutarnjim dijelovima kalupa, obično se dispergiraju emulzije polietilen-glikola. U klasičnim postupcima, kalupi se postavljaju na temperaturu od 170-200 °C, a vrijeme vulkanizacije traje od 30 sekundi do 2 minute. Injekcijsko oblikovanje provodi se na relativno niskim temperaturama, od 70 do 80 °C. Optimalni rezultati injekcijskog oblikovanja postižu se primjenom vakuuma tijekom postupka injekcije što pomaže u sprečavanju pojave pucanja i poroznosti. Osim toga, kalup treba biti pravilno dizajniran kako bi se minimalizirali gubici u rubovima, izljevima i kanalima. Kalandriranje se najčešće koristi za proizvodnju folija, ploča i „plahti“ materijala koje na sebi imaju ili nemaju tkaninu. Fluorirani elastomeri kalandriraju se na relativno hladnim valjcima; npr. temperatura gornjeg valjka postavi se između 50 i 70 °C, a središnjeg između 45 i 65 °C dok donji valjak nije zagrijan. Ako nema rizika od izgaranja, temperature gornjeg i središnjeg valjka mogu biti više. Da bi se izbjeglo prisustvo zraka i stvaranje pora, ključno je osigurati visoko trenje između gornjeg i središnjeg valjka i koristiti visokomolekulske fluoroelastomere, a to su Viton A ili Viton B kako bi se poboljšala čvrstoća materijala. Fluorirani elastomeri mogu se oblikovati i ekstruzijom. Potpuno izmiješana smjesa kontinuirano se potiskuje kroz oblikovnu matricu ispod temperature stvrdnjavanja. Vulkanizacija fluoriranih elastomera može se podijeliti u dvije glavne faze. Prva faza uključuje oblikovanje pod pritiskom u prešama i zagrijavanje, vulkanizaciju u autoklavu ili kontinuirano stvrdnjavanje listova i stvrdnjavanje zračenjem. Druga se faza provodi se u pećnici, obično na zraku, kako bi se razvile optimalne osobine vulkanizata. U se prešama vulkanizacija provodi na temperaturama od 170 do 200 °C s vremenom vulkanizacije koje varira od 5 do 60 minuta i tlakom od 10 do 30 MPa, ovisno o vrsti sustava stvrdnjavanja, konfiguraciji i veličini dijelova. Za tanke dijelove, potrebno je samo 4 minute na 200 °C dok deblji dijelovi zahtijevaju 30-60 minuta na 150-170 °C. Vulkanizacija u autoklavu s parom ili pod pritiskom vrućeg zraka primjenjuje se za dugačke dijelove (cijevi) za koje obično nije potrebna druga faza. Temperatura vulkanizacije kreće se od 120 do 155 °C, a vrijeme od 20 minuta do 4 sata. Vulkanizacija koja se događa u vrućem zraku uglavnom se primjenjuje za smjese koje uključuju perokside. U drugoj se fazi primjećuje povećanje stupnja umreženosti. Ova faza vulkanizacije značajno poboljšava mehanička svojstva konačnih proizvoda, tj. što ona duže traje, veća je vlačna čvrstoća i niža kompresija. Temperature su obično 200 °C za aminske vulkanizacije, od 230 do 260 °C za bisfenolne i peroksidne vulkanizacije, uz trajanje između 16 i 24 sata. Deblji dijelovi mogu zahtijevati 1-3 phr CaO kako bi se spriječilo lomljenje. Tijekom druge faze vulkanizacije, dolazi i do povećanja anizotropije, što je posljedica različitih koeficijenata toplinske ekspanzije između kalupa i mješavine gume. Punila, kao što je grafit, mogu smanjiti skupljanje, no ostala punila ne daju

isti učinak kao kod konvencionalnih elastomera. U ovoj fazi, kao rezultat dodatnog umrežavanja, dolazi do gubitka pomoćnih sredstava, vlage i ostalih isparivih proizvoda, što povećava skupljanje. Tijekom oblikovanja u preši, skupljanje iznosi otprilike 2 % dok tijekom druge faze vulkanizacije u peći iznosi 1 %. Za fluorirane elastomere, karakteristična je anizotropija skupljanja. Skupljanje u debljini veće je od onog u dužini. Povećanjem temperatura preše i druge faze vulkanizacije te primjenom punila poput grafita, dolazi do smanjenja anizotropije skupljanja [8,22,23].

4.2. Svojstva fluoriranih elastomera

Fluorirani elastomeri odlično se ponašaju pod ekstremnim uvjetima primjene koji zahtijevaju veliku otpornost na visoke temperature. Imaju značajnu ulogu u napretku modernih industrija. Njihova svojstva određena su udjelima fluora, strukturi kopolimernog lanca, komponentama i umreženju. Općenito, s povećanjem sadržaja fluora, poboljšava se otpornost na kemijske utjecaje dok se otpornost na niske temperature smanjuje. Međutim, postoje tipovi FKM-a koji mogu pružiti visok sadržaj fluora uz dobra svojstva na niskim temperaturama, a jedan od njih je Viton GFLT. Tip B fluorougljikove gume ima smanjen udio vodika što rezultira poboljšanom kemijskom otpornošću od tipa A. Oni imaju i superiornu stabilnost na visokoj temperaturi. Polimeri tipa F posjeduju otpornost na tekućine koja je veća od one koju posjeduju tipovi A i B, a ta otpornost na tekućine ovisi o sadržaju VF₂. FKM ima najveću otpornost na toplinu i kemikalije od svih elastomera razvijenih do danas. Njihova radna temperatura može doseći 200 °C, a kratkotrajno čak i do 300 °C. Glavne karakteristike FKM-a su otpornost na tekućine, stabilnost pri visokim temperaturama te fleksibilnost na niskim temperaturama. Uz sve to, oni su otporni na plamen, starenje, ozon i oksidacijska sredstva. Međutim, njihova je velika mana što su izrazito skupi te su se zbog toga primarno koristili samo kada je neophodno, primjerice u okruženjima gdje su dijelovi materijala dolazili u kontakt s vrućim i korozivnim tekućinama [22,24,25].

4.2.1. Kemijska otpornost fluoriranih elastomera

Prilikom kemijskog napada dolazi do bubrenja elastomera što je posebno važno razmotriti kada se materijal koristi kao brtva. Bubrenje do približno 10 % uzrokuje povećanje sile brtvljenja koju proizvodi elastomerni brtveni prsten, ali u slučaju prekomjernog brtvljenja može doći do oštećenja brtve što u konačnici dovodi do preuranjenog kvara. Vrlo je bitno izbjeći degradaciju

materijala do koje može doći kemijskim napadom. Fluorirani elastomeri posebno su otporni na bubrenje u alifatskim, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima, gorivima, uljima i mnogim drugim organskim tekućinama. U tablici 2. prikazana je kemijska otpornost različitih tipova fluoriranih elastomera ^[22].

Tablica 2. Kemijska otpornost različitih tipova fluoriranih elastomera ^[22]

Tip tekućine	FFKM	FKM	TFE/P	FVMQ
Aceton	A	C	B	C
Benzen	A	A	B	C
Etil acetat	A	C	-	C
Formaldehid	A	C	-	C
Heksan	A	A	B	A
Metanol	A	B	A	B
Metilen klorid	A	B	-	B
Metil izobutil keton	A	B	C	C
Metil tert-butil eter	A	B	C	C
Piridin	A	C	C	C
Voda	A	A	A	A
Octena kiselina	A	B	A	C
Sumporna kiselina	A	A	A	B
Anilin	A	B	A	C
Natrijev hidroksid	A	B	A	B
Oksidansi	A	B	B	C
Ulja i masti	A	A	A	A
Halogenirana rashladna sredstva	B	C	C	C

A-odlično, B-dobro, C-neprikladno za upotrebu

Vrste Vitona koje su umrežene peroksidom razvile su se kako bi nastali elastomeri boljih performansi od standardnih. One nude veću otpornost na naprezanje. Imaju znatno veću otpornost na bubrenje u organskim otapalima i na degradaciju u vrućim vodenim medijima. Postoji razlika u bubrenju kod različitih tipova FKM-a ovisno o vrsti umreživača u njihovom sastavu. Komadići umreženi bisfenolom najviše nabubre u ledenoj octenoj kiselini i vodi, a najmanje u etilen-diaminu. FKM umrežen peroksidom najmanje nabubri u vodi visoke temperature pod pritiskom. Tako se može odabrati sustav koji daje optimalna svojstva za određenu primjenu. Svi FKM-ovi nabubre do određene mjere u klorofluorouglicima ili fluorougličnim otapalima. Do 210 °C, fluorirani elastomeri i dalje su upotrebljivi i nude odličnu otpornost na većinu otapala i kemikalija. Treba izbjegavati kipuće tercijarne amine i rastopljene alkalijske metale te kemikalije koje uzrokuju velike promjene u volumenu poput HCFC, CFC te fluoriranih ulja koji uzrokuju više bubrenje nego degradaciju. Kada ekstremno jaki oksidansi poput plinovitog fluora stupe u reakciju s fluoridnim polimerima, nastaje hlapljiva mješavina. Jaki oksidansi poput dima dušične kiseline napadaju čađu, koja je punilo u materijalu, te bi se u tom slučaju trebalo koristiti neko drugo punilo umjesto čađe [22].

4.2.2. Toplinska otpornost fluoriranih elastomera

U usporedbi s ostalim elastomerima, fluorirani elastomeri imaju odličnu otpornost na toplinu. Fluorirani elastomeri na bazi VF₂ i fluorsilikati sposobni su na dugotrajnu upotrebu u suhoj toplini na 200 °C dok su FKM elastomeri stabilni nekoliko mjeseci na 260 °C, a Kalrez se može čak kontinuirano upotrebljavati na 316 °C. Temperatura staklastog prijelaza FKM elastomera nalazi se u rasponu od 210 do 230 °C. Van Cleeff uočio je da je, što je veći udio vodika, staklište niže. Najniže staklište zabilježeno je za Viton GFLT, koji sadrži 1,7 mol % vodika, i iznosi -29 °C. Viton A ima staklište -17 °C (≈1,9 mol % vodika) dok za Viton B ono iznosi -20 °C (≈1,8 mol % vodika) [22].

Viton guma poznata je po svojoj odličnoj otpornosti na temperaturu i može se primjenjivati u temperaturnom rasponu od -15 °C do 205 °C. Zadržava svoja mehanička svojstva na povišenim temperaturama što je čini pogodnom za primjene gdje će biti izložena visokoj toplini. Osim što podnose temperature do 205°C, Viton brtve mogu podnijeti i kratku povremenu izloženost od približno 300°C. Viton također ostaje fleksibilan ispod nule bez pucanja, razdvajanja ili bilo koje druge degradacije svojih fizičkih svojstava. Ove ga karakteristike čine prikladnim za

okruženja s iznimno niskom i visokom temperaturom kao što su zrakoplovna i industrijska okruženja gdje je vjerojatno izlaganje ekstremnim temperaturama ^[26].

Viton O-prstenovi proizvodi su od FKM materijala koji pružaju odličnu izdržljivost na toplinu i kemikalije te su prilagodljivi u nepovoljnim uvjetima. Njihov je najznačajniji atribut raspon temperature otpornosti, tj. mogu izdržati temperature od -26 °C do 232 °C, u određenim formulacijama i više temperature. Iznimna tolerancija na toplinu omogućuje im održavanje strukturne cjelovitosti tamo gdje su drugi elastomeri skloni degradaciji te osiguravaju pouzdanost i produžuju životni vijek proizvodima za koje se primjenjuju. Viton O-prstenovi dizajnirani su za izdržljivost i pružaju kritične mogućnosti brtvljenja. Njihova otpornost na trajnu deformaciju omogućava im da zadrže prvobitni oblik i funkcionalnost tijekom višekratne upotrebe, smanjujući potrebu za čestim održavanjem. U zrakoplovnoj se industriji široko upotrebljavaju zbog sposobnosti da održe silu brtvljenja pri ekstremnim temperaturama i razlici tlaka koja se javlja tijekom leta. Idealni su za upotrebu u mlaznicama za gorivo, pumpama za gorivo i u visokotemperaturnom okruženju unutarnjih motora zbog otpornosti na korozivnu prirodu raznih goriva i aditiva te podnošenja visokih temperatura. Prehrambena i farmaceutska industrija zahtijevaju materijale koji će adekvatno funkcionirati pri različitim temperaturama i uvjetima te će se pridržavati strogih FDA propisa. Viton O-prstenovi zadovoljavaju te zahtjeve jer ne kontaminiraju proizvod te osiguravaju sigurnost i čistoću u procesima koji uključuju hranu, pića i lijekove ^[27].

Brtve proizvedene od fluoriranih elastomera imaju odličnu toplinsku stabilnost, pogotovo u visokotemperaturnim okruženjima. Koriste se u automobilskoj, zrakoplovnoj i petrokemijskoj industriji. Njihova je vrlo bitna karakteristika otpornost na kompresiju čak i na niskim temperaturama što ih čini pogodnim za upotrebu u slučajevima kada bi drugi nefluorirani elastomerni materijali postali kruti. Viton je izuzetno siguran materijal koji nudi dobra električna izolacijska svojstva u niskonaponskim i niskofrekventnim primjenama, a to omogućuje brtvama da zadrže svoju izdržljivost čak i u opasnim okruženjima ^[28].

4.2.3. Mehanička i fizikalna svojstva fluoriranih elastomera

Fluorirani elastomeri posjeduju odlična mehanička svojstva. Raspon tvrdoće im je 50-95 Shore A. Imaju odličnu otpornost na abraziju i trenje sa sposobnošću da izdrže trošenje tijekom dužeg vremenskog perioda te dobro pričvršćivanje za metal i krute materijale. Otpornost na udarce i pucanje pri savijanju te kidanje im je dobro, a prigušenje vibracija im je odlična. FKM ima

niski kompresijski set, ona je iznimno elastična guma i održava svoj oblik i nakon nekoliko kompresija. Ove se gume brzo i učinkovito vraćaju u svoj prvobitni oblik. Imaju visoku tlačnu vrijednost od 7 MPa što znači da je FKM vrlo fleksibilna guma i može izdržati istežanje pri naprežanju bez pucanja. Vrijednost otpornosti na kidanje iznosi 20 kg/cm što znači da se može koristiti za primjene koje uključuju izloženost oštrim rubovima ili grubim površinama [29-31].

Tablica 3. Mehanička svojstva različitih tipova fluoriranih elastomera [22]

Svojstvo	FFKM	FKM	TFE/P	FVMQ
Modul elastičnosti (MPa)	6,2-13,1	2,1-15,2	2,5-3,5	1,0-6,1
Vlačna čvrstoća (MPa)	14,5-16,8	9,0-18,6	18,0-20,0	6,2-8,6
Istežanje (%)	120-40	100-500	250-350	100-500
Kompresija (%) 70 h, 200 °C	35-50	≥ 10	45-50	60
Tvrdoća (Shore A)	70-95	90-95	65-75	50-75
Temperatura krtosti (lomljivosti) (°C)	-40 do -30	-59 do -18	-40	-66

4.3. Primjena fluoriranih elastomera

Komercijalna upotreba fluoriranih elastomera rezultat je njihove odlične otpornosti na toplinu, plamen, tekućine, starenje, ozon i oksidirajuća sredstva te njihovih odličnih mehaničkih svojstava. Industrije u kojima se fluorirani elastomeri primjenjuju su automobilska, kemijska, zrakoplovna, vojna i obrambena, farmaceutska i prehrambena te naftna i plinska. Brtvila za industrijsku, zrakoplovnu i automobilsku opremu čine najveće primjene fluoriranih guma. Većinom su to O-prsteni svih veličina, V-prsteni, ravne ili rezane brtve i rotacijske brtve ili klipne brtve. Nadalje, značajno se upotrebljavaju kao materijali za dijafragme, dilatacijske spojeve, dimnjake i premazivanje kanala. Upotrebljavaju se i kao cijevi i industrijske rukavice za kemijsku upotrebu, kao materijali za brtvila autoklava i pećnica, električnih spojeva te kao

premazi za žice. Važni su u upotrebi jer je za neke primjene potrebna kombinacija kemijske, toplinske i oksidacijske otpornosti, a ni jedan drugi materijal ne može se upotrijebiti umjesto njih. Relativno su teški materijali za obradu jer je ponekad potrebna visoka temperatura i posebne tehnike kako bi se to ostvarilo. U primjenama gdje je bitno trajanje materijala smanjuje se udio čađe kao punila i povećava masa glavnog polimera kako bi se produžio životni vijek materijala odnosno da ne bi došlo do preuranjenog starenja materijala. Još nešto, što pomaže u tome, održavanje je deformacije na relativno niskim vrijednostima. Fluorirani elastomeri mogu se oblikovati prešanjem, injekcijskim prešanjem, kalandriranjem ili ekstrudiranjem. U slučajevima kada je kao sredstvo za umreživanje peroksid, takvi se elastomeri koriste u primjenama brtvljenja gdje su dijelovi izloženi pari i kiselinama pri visokim temperaturama i tlakovima. Danas različite tvrtke proizvode i plasiraju na međunarodno tržište proizvode napravljene od fluoriranih elastomera, a neke od njih su Du Pont Dow Elastomers (Viton), Ausimont (Technoflon), Dyneon (Fluorel) i Daikin (Daiel). Glavni proizvodi napravljeni od fluoriranih elastomera prikazani su na slici 9. [22,23,32].



Slika 11. Dijagram distribucije fluoriranih elastomera [22]

Tipični proizvodi, koji su napravljeni od tipa A FKM, odnosno Vitona A, oblici su kao O-prstenovi, brtve stabla ventila i vratila, dijelovi kompliciranih oblika, crijeva i cijevi za gorivo, premazi za tkanine i spremnike. Dodatne su prednosti Vitona A mala viskoznost, poboljšani protok u kalupu te poboljšana otpornost na kompresiju i svojstva trganja. FKM tipa B nudi poboljšanu obradu, povećani protok u kalupu, odlično oslobađanje iz kalupa i poboljšanu

ekstruziju. Viton B koristi se u primjenama gdje je potrebna poboljšana obrada i reologija, a to uključuje prijenos i injekcijsko lijevanje složenih oblika, ekstrudiranje cijevi i crijeva za gorivo, premaze za tkanine i spremnike ^[33,34].



Slika 12. Brtve u obliku O-prstenova napravljene od Vitona A ^[33]

4.3.1. Primjena fluoriranih elastomera u automobilskoj industriji

Glavni potrošač dijelova napravljenih od fluoriranih elastomera automobilska je industrija. Dijelovi proizvedeni od Vitona FKM-a široko se koriste u automobilskoj industriji zbog svoje izvanredne otpornosti na toplinu i tekućine. Koriste se u sustavima prijenosa snage, za brtve vratila, brtve ventila, prijenosne brtve te za brtve razvodnika za usisavanje zraka. Upotrebljavaju se i u sustavima za goriva: kao cijevi za gorivo, brtve pumpi, dijafragme i O-prstenovi injektora, čašice pumpi, poklopci filtera i brtve filtera te brtve senzora goriva i vrhovi igala rasplinjača. Komponente napravljene od Vitona imaju produženi vijek trajanja zbog svoje izvanredne izdrživosti, superiorne kvalitete i osnovnih svojstava poput održavanja čvrstoće i fleksibilnosti tijekom vremena u ekstremnim radnim temperaturama, kemijske otpornosti na goriva, ispušne plinove i druge pare te otpornosti na propusnost plinova. Tijekom posljednjih godina, primjena FKM gume proširila se i na interijer automobila. Izradio se prototip navlake

za volan automobila, a samo tržište ima velika očekivanja u vezi ove nove primjene fluoriranih elastomera ^[35,36].



Slika 13. Prototip navlake za volan automobila (narančasti i crveni dijelovi napravljeni su od FKM-a) ^[35]

4.3.2. Primjena fluoriranih elastomera u kemijskoj industriji

Viton je zapravo univerzalna brtva za opremu koja se koristi u kemijskim procesima. Na benzinskim postajama, nalazi se puno različitih otapala, ulja i kemikalija, a brtve od Vitona koriste se u zakretnim i teleskopskim spojevima cjevovoda. Kada su ti spojevi pregledani nakon dvije godine korištenja, pokazalo se da su kao novi, bez vidljivih promjena. Ventili koji su obloženi Vitonom smanjuju brigu oko topline i korozije u mnogim postrojenjima. Crijevo izrađeno od Vitona prenosi otapala i reaktivne petrokemikalije tijekom prerade i distribucije. Postoje instalacije od Vitona na oceanskim tankerima kao i na vozilima prikolicama. Valjci koji se koriste u vrućim ili korozivnim uvjetima prekriveni su Vitonom. Brtve prirubnice za ventile sa staklenim tijelom izrađene su od Vitona i koriste se u postrojenju za izbjeljivanje papira. Viton je zamijenio brtvilo na kućištu procesne opreme koje je prethodno imalo problema s curenjem vrućeg otapala, i uštedjelo se oko 4000 dolara godišnje u troškovima održavanja. Otopine otapala od Vitona raspršuju se na kemijsku procesnu opremu kao višefunkcionalni premazi za održavanje ^[36].

4.3.3. Primjena fluoriranih elastomera u zrakoplovnoj industriji

U ovakvoj je primjeni primarni zahtjev pouzdanost materijala u ekstremnim uvjetima. Dokazano je da O-prstenovi od Vitona pružaju izvanredne performanse u širokom temperaturnom rasponu, od niskih do izuzetno visokih temperatura te da Viton pokazuje dug i kvalitetan vijek trajanja. Mogu se tolerirati i više temperature, ali tijekom kraćih perioda. Druge poželjne karakteristike Vitona, koje su bitne za zrakoplovne primjene, uključuju odličnu otpornost na habanje i sposobnost brtvljenja protiv "teškog" vakuuma koji može biti niži od 10^{-9} mm Hg. Svojstva visokih performansi Vitona dokazana su u ovim tipičnim komponentama zrakoplova i projektila: O-prstenovi i brtve, obložene tkanine za ispuhe mlaznih motora između letova, zaštitne brtve, premazi otporni na abraziju, stezaljke za kableske snopove mlaznih motora, brtve ventila guma te sifonsko crijevo za vruća maziva motora ^[36,37].

5. ZAKLJUČAK

Fluorirani elastomeri sintetski su polimeri koji posjeduju odlična svojstva zbog kojih su vrlo popularni u današnjoj primjeni.

Najpoznatiji fluorirani elastomeri su Viton A i Viton B. Uz njih postoji još nekoliko tipova fluorougljikove gume (FKM), a razlikuju se po tipu monomera te po udjelu fluora. Viton B ima veći udio fluora, a manji udio vodika od Vitona A, a to uzrokuje poboljšanu kemijsku otpornost Vitona B. U slučaju visokog sadržaja fluora, Viton GFLT pruža jako dobra svojstva pri niskim temperaturama. FKM posjeduje odličnu otpornost na tekućine koja ovisi o sadržaju viniliden-florida (VF_2) te se zaključuje da gume tipa F imaju veću otpornost od tipa A i B.

Perfluoroelastomer (FFKM) elastomer je koji zadržava svoju kemijsku otpornost na temperaturama višim od $300\text{ }^\circ\text{C}$

Fluorirani elastomeri mogu se dugotrajno upotrebljavati na temperaturama oko $230\text{ }^\circ\text{C}$, a u kraćem vremenskom periodu čak i do $300\text{ }^\circ\text{C}$. Iznimno su elastični i otporni na udarce i pucanje pri savijanju. Mogu izdržati istežanje pri naprežanju bez pojave pucanja.

Uz odlična mehanička svojstva, iznimno su otporni na toplinu, starenje, ozon, kemikalije te plamen. Od fluoriranih se elastomera najviše proizvode brtve i cijevi koje se upotrebljavaju u zrakoplovnoj, kemijskoj, prehrambenoj, farmaceutskoj, naftnoj i automobilskoj industriji.

6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
2. Kratofil Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanje, www.fkit.unizg.hr, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
3. Katančić, Z., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanje, www.fkit.unizg.hr, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
4. <https://www.astm.org/d1418-22.html> (pristup 16. svibnja 2024.)
5. <https://practicalmaintenance.net/wp-content/uploads/Information-on-Elastomers.pdf> (pristup 16. svibnja 2024.)
6. Patil, R.D., Elastomers: Fluorinated. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Publ., Amsterdam, 2001., 2463–2465.
7. <https://enciklopedija.hr/clanak/polimerni-materijali> (pristup 12. travnja 2024.)
8. Kratofil Krehula, Lj., Elastomeri, predavanje, www.fkit.unizg.hr, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2024.
9. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/elastomeri> (pristup 19. svibnja 2024.)
10. <https://www.britannica.com/science/polyisoprene> (pristup 25. lipnja 2024.)
11. https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/kaucuk_i_guma.pdf (pristup 18. ožujka 2024.)
12. <https://studentski.hr/system/materials/x/82609fbc25cbec8313599b858eaf7556750e450.zip?1439380732> (pristup 7. rujna 2024.)
13. <http://www.maturski.org/HEMIJA/Kaucuk2.html> (pristup 7. rujna 2024.)
14. <https://www.cowellextrusion.com/twin-screw-extruder-working-principle/> (pristup 5. rujna 2024.)
15. Osswald, T. A., & Menges, G., Material Science of Polymers for Engineers. Materials Science of Polymers for Engineers, Hanser Publ., Munich, 2012., 163–260.
16. <https://www.globaleee.com/global-news/-history/elastomers-applications> (pristup 28. lipnja 2024.)
17. Wegman, R. F., & Van Twisk, J., Rubbers. Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding, William Andrew Publ., Burlington, 2013., 131–145.
18. Semegen, S. T. Rubber, Synthetic, Encyclopedia of Physical Science and Technology, Academic Press, San Diego, 2003., 395–405.

36. <https://www.viton.cn/-/media/files/viton/viton-selection-guide.pdf?rev=4d820d8dba554da98e6f896791b3c1a9> (pristup 14. kolovoza 2024.)
37. <https://www.industrialrubbergoods.com/fluoroelastomers.html> (pristup 15. kolovoza 2024.)

7. POPIS SIMBOLA

AU	poliesterski uretani
BR	polibutadienski kaučuk
CFC	klorofluorougjici
CFM	poliklorotrifluoretilen guma
CR	polikloropren
CSM	klorsulfonirani polietilenski kaučuk
ECO	epiklorohidrinska guma
EPDM	etilen-propilen-dienski kopolimer
EPM	etilen-propilen kopolimer
EU	poliesterski uretani
FFKM	perfluoroelastomer
FKM	fluorougjikova guma
FVMQ	fluorosilikonska guma
HCFC	hidroklorofluorougjici
HFP	heksafluorpropilen
LDPE	polietilen niske gustoće
NBR	nitrilni kaučuk
PMVE	perfluorometilvinileter
PTFE	politetrafluoretilen
SBR	stiren-butadienski kaučuk
TFE	tetrafluoretilen
TFE/P	tetrafluoretilen propilen
TM	polisulfidni kaučuk
VF2	viniliden-fluorid

8. ŽIVOTOPIS

Karla Majkić ██████████ Osnovnu školu Nikole Tesle u Rijeci završila je 2016. godine te je upisala Prirodoslovnu i grafičku školu u Rijeci za kemijskog tehničara koju je završila 2020. godine. Nakon što je položila državnu maturu, upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu tijekom srednje škole i fakulteta odradila je u Jadran-galenskom laboratoriju, Vodovodu i kanalizaciji Rijeka te u Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Završni rad izradila je u Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju.