

Silikonski elastomeri – tipovi, svojstva i primena

Dr Radivoj Popović, dipl.inž.¹⁾
Mr Milan Radulović, dipl.inž.¹⁾
Mr Ružica Popović, dipl.inž.²⁾
Dr Milenko Plavšić, dipl.inž.³⁾

Toplovulkanizujući silikonski elastomeri (MQ) poseduju neka karakteristična svojstva kao što su: otpornost na ekstremno visokim i niskim temperaturama, niska zaostala pritisna deformacija, odlične elektroizolacione karakteristike, otpornost na ulja i dr. što ih čini posebno atraktivnim elastomernim materijalom za izradu gumeno-tehničkih artikala specijalne namene. U radu je naveden pregled Elastosil R 800 tipova silikonskih elastomera koji se najčešće koriste za izradu zaptivača, manžetni, čepova, creva i drugih proizvoda koji su pri eksploataciji izloženi delovanju ulja i visokih temperatura. Izrađene su i ispitane dve opitne smese na bazi MQ elastomera. Primenom postupka dovulkanizacije postiže se uklanjanje lako isparljivih sastojaka neprijatnog mirisa, dok se pri tome mehanička svojstva neznatno menjaju. Povećanje udela umreživača (DCP) u smesi na bazi silikonskih elastomera sa 0,8 na 1 pphr ima malo uticaja na fizičko-mehanička svojstva vulkanizata.

Ključne reči: silikonski elastomer, mehanička svojstva, umrežavanje, peroksidi, zaptivači.

Uvod

SILIKONSKI elastomeri pokazuju izvanrednu otpornost na povišenim temperaturama a isto tako su izdržljivi i na niskim temperaturama. Ovo je od značaja kod artikala koji su konstantno izloženi ekstremnim temperaturama (povišenim ili sniženim) kao što su: zaptivci u sušarama, zaptivci i creva u motorima, u hidraulici-zaptivači u cilindrima (prstenovi, zaptivke i manžetne za uljni hidraulični sistem), kablovi i dr.

Glavne karakteristike silikonskih elastomera su: očuvanje većine mehaničkih i dielektričnih karakteristika u vrlo širokom temperaturnom opsegu, postojanost na starenje pri izlaganju visokim temperaturama i mogućnost prerade na klasičnoj opremi u gumarskoj industriji bez posebnih problema [1].

Među poznatije proizvođače silikonskih elastomera u svetu ubrajaju se: *Rhone Poulenc* (Francuska), *Bayer*, *Wacker-Chemie* (Nemačka), *General Electric CO.*, *Dow Corning Corp.* (SAD) i dr.

U ovom radu određivana su svojstva laboratorijski pripremljenih silikonskih smesa i vršeno njihovo poređenje sa svojstvima odgovarajućeg Elastosil R 800/40 silikonskog elastomera proizvođača *Wacker-Chemie*. Osim toga, prikazane su fizičko-mehaničke karakteristike grupe silikonskih elastomera Elastosil R 800, čije vulkanizate karakteriše otpornost na ulja i niska pritisna deformacija, pa se ovi materijali pretežno koriste kao zaptivači, manžetne, čepovi, creva i drugi proizvodi koji su u kontaktu s različitim agresivnim sredinama (mineralna ulja).

Svojstva silikonskih elastomera

Silikonske elastomere karakterišu jedinstvena svojstva koja umnogome nadmašuju svojstva organskih elastomera. Silikonski elastomeri se sastoje od dugačkih lanaca alternativno poredanih silicijumovih i kiseonikovih atoma, sa organskim metil (CH_3) grupama vezanim za silicijumove atome – dimetilsilikonski elastomer [2].

Ovi lanci su organsko-neorganske prirode i, u poređenju s polimernim lancima organskih kaučuka, imaju veće molarne zapremine, a sile privlačenja između makromolekulskih lanaca su manje. Molekuli su neobično mobilni i fleksibilni, pa mogu da se slobodno savijaju. To svoje svojstvo zadržavaju duž relativno širokog opsega temperatura. Zato silikonski elastomeri mogu da se koriste za izradu artikala koji su pri eksploataciji izloženi temperaturama od -65°C do 315°C pod statičkim uslovima, a pri dinamičkim uslovima temperatura od -37°C do 315°C .

Za ove materijale je karakteristično da su vrednosti, na primer, prekidne čvrstoće, na sobnoj temperaturi niže nego kod većine organskih sintetičkih elastomera, dok na povišenoj temperaturi (200°C) ovi materijali postaju znatno superiorniji, tj. imaju veću prekidnu čvrstoću u poređenju s drugim umreženim kaučucima. Takođe, na 200°C , silikonski elastomeri poseduju "koristan život" (vreme eksploatacije) od 2 do 5 godina, dok je "koristan vek" drugih elastomera na toj temperaturi svega nekoliko dana [3].

Poređenjem istih svojstava silikonskih i sintetičkih organskih elastomera (prekidna čvrstoća, prekidno izduženje, dielektrična jačina, specifična zapreminska otpornost, zao-

¹⁾ Tehnički opitni centar, 11000 Beograd, Vojvode Stepe 445

²⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

³⁾ Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

stala pritisna deformacija) zapaža se da se tokom vremena i s povećanjem temperature kod organskih sintetičkih elastomera (butil, hloropren, butadienakrilonitril) većina navedenih svojstava bitno pogoršava, dok kod silikonskog elastomera navedena svojstva ne slabe, a neka se čak i poboljšavaju (električne karakteristike: dielektrična jačina i specifična zapreminska otpornost) [4].

Silikonski elastomeri su neobično dobri kada se koriste kao zaptivači ili "O"-ringovi (prstenovi) u temperaturnom opsegu od -50°C do 260°C . Takođe, silikonski elastomeri nemaju premca kada se od materijala zahteva niska zaostala pritisna deformacija. Mnogi tipovi žica i kablova izoluju se materijalom na bazi silikonskih kaučuka, uglavnom zbog odličnih elektroizolacionih karakteristika ovih materijala, koje posebno dolaze do izražaja na povišenim temperaturama. Pri izlaganju dejstvu plamena, materijali na bazi silikonskih elastomera sagorevaju pri čemu nastaje pepeo neprovdnog SiO_2 , koji takođe vrši funkciju izolovanja provodnika [1].

Ozonska i koroziona otpornost silikonskih elastomera je izuzetna i u tom pogledu ponašaju se slično neorganskim mineralnim materijalima (liskun). Ove osobine su od značaja kod proizvoda (električni kablovi) koji su izloženi dejstvu spoljnih faktora—atmosferilija (delovanju ekstremnih temperatura, sunca, vode, ozona i drugih gasova) a očekuje se da im vek trajanja bude preko 15 godina bez značajnijeg pogoršavanja svojstava. Silikonski elastomeri otporni su, takođe, na dejstvo plesni, delovanje kiselina niskih koncentracija, baza i soli prisutnih u površinskoj vodi.

Silikonski kaučuk je materijal koji "miriše", bez ukusa je, neotrovan. Pri preradi ne menja boju, ne izaziva koroziju materijala s kojima je u kontaktu i nema štetno delovanje na okolinu. Zbog toga je i našao široku primenu u izradi zaštitnih maski i medicinskih creva, za ambalažiranje hrane, u medicini za hirurško usađivanje veštačkih organa i dr.

Vinil silikonski kaučuci nastaju ako se manje od 0,5% metil grupa u bočnim lancima silikonskih elastomera zameni vinilnim grupama ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Dobijeni polimer se lakše umrežava, tj. potrebna je manja količina peroksida za umrežavanje. Tako dobijeni vulkanizati su otporniji prema prostornom rearanžiranju, što ima za posledicu da pokazuju nižu zaostalu pritisnu deformaciju [3].

Na temperaturama ispod -15°C dimetil silikonski kaučuci postaju kruti, ali se fleksibilnost na niskim temperaturama može poboljšati supstitucijom metil grupa fenil ($-\text{C}_6\text{H}_5$) ili etil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) grupama, koje se vezuju za silicijumove atome u polimernom lancu. Zamenom 5-10% metil grupa fenil grupama može da se snizi temperatura kristalizacije i poveća opseg radnih temperatura do ispod -54°C [5].

Smese silikonskog kaučuka se umrežavaju na povišenim temperaturama (HTV tipovi), u prisustvu jednog ili više umreživača (organskih peroksida). Najčešće korišćeni peroksidi prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Najčešće korišćeni peroksidi za umrežavanje silikonskih kaučuka

Peroksidi	Temperatura primene ($^{\circ}\text{C}$)
Bis (2,4-dihlorobenzoil)peroksid	112
Dibenzoilperoksid	132
Dikumilperoksid	167
2,5 dimetil-2,5 bis (t-butil peroksid)heksan	
Ditercijarni butilperoksid	193

U tabeli 2 dati su komercijalni i hemijski nazivi najčešće primenjivanih peroksida za umrežavanje silikonskih elastomera, proizvođača Wacker.

Tabela 2. Komercijalni nazivi Wacker peroksida za umrežavanje silikonskih elastomera

Komercijalni naziv	Hemijski sastav
Umreživač E	50 % pasta bis(2,4-dihlorbenzoil)peroksida u silikonskom ulju
Umreživač B	50 % pasta bisbenzoil peroksida u silikonskom ulju
Umreživač C ₁	Dikumilperoksid (95%)
Umreživač C ₂	Obraden dikumilperoksid
Umreživač TBPB	Terc. butil-per benzoat

Iskustvo je pokazalo da je optimalna koncentracija peroksida potrebna za umrežavanje silikonskih kaučuka u opsegu od 0,5 do 1%. Dodavanje veće količine peroksida ne vodi do bitnijih promena fizičko-mehaničkih karakteristika materijala.

Tipovi silikonskih elastomera

Tipovi poboljšane termičke otpornosti

Prisustvo mineralnog dela ($-\text{Si}-\text{O}-$) organomineralnog skeleta polisiloksanskog polimera, obezbeđuje veliku postojanost ovih elastomera prema toplotnom starenju, dok organski deo skeleta-metil grupe (CH_3) fiksirane na atomima Si, kao i ingredijenti kao što su punila, utiču na smanjenje ove postojanosti.

Većina silikonskih polimera izdržava kontinualne radne temperature između 175°C i 210°C , pri čemu se postiže trajnost u eksploataciji 2 do 5 godina i više. Postoje i tipovi koji su postojani i na temperaturama do 315°C , ali za kraći vremenski period.

Uopšteno, trajanje i vek korišćenja MQ elastomera zavisi od tipa elastomera i vrste i količine primenjenog punila, tj. od odnosa kaučuk/punila; ukoliko je veći sadržaj punila guma je tvrđa a starenje brže, odnosno materijal brže propada.

Zbog izvanredne toplotne izdržljivosti silikonski elastomeri nalaze primenu u artiklima široke potrošnje: zaptivači za vrata električnih šporeta, zaptivači farova automobila, za izradu kalupa u koje se liju laki metali s niskom tačkom topljenja postupkom centrifugalnog livenja i dr.

Tipovi namenjeni lakšoj preradi

U ranoj fazi razvoja silikonskih elastomera, kod većine tipova postojao je problem prerade jer je pre ekstrudiranja, kalandriranja ili presovanja bilo neophodno izvršiti replastifikaciju elastomera, a nakon umrežavanja i dovulkanizaciju proizvoda. Zato je dalje istraživanje u ovoj oblasti bilo usmereno na razvoj posebnih tipova elastomera kako bi se eliminisale neophodne dodatne operacije pri preradi, tehnološki olakšala prerada i postigla ekonomska ušteda eliminacijom viška opreme i tehnoloških operacija.

Danas se uveliko proizvode tipovi silikonskih elastomera koji se direktno prerađuju ekstrudiranjem ili presovanjem, bez prethodne plastifikacije na dvovaljku. Obično se isporučuju u obliku kontinualnih traka kako bi se olakšalo "hranjenje" mašina za preradu.

Prema zahtevima prerađivača, za kablovsku industriju isporučuju se tipovi silikonskih elastomera koji se prerađuju bez replastifikacije i dovulkanizacije, a za prerađivače gumeno-tehničkih artikala elastomeri koji zahtevaju kratko vreme dovulkanizacije.

Tipovi s poboljšanim fizičko-mehaničkim karakteristikama

Dugo godina je potrošnja silikonskih elastomera bila ograničena zbog njihovih loših mehaničkih karakteristika na sobnim temperaturama, naročito zbog niskih vrednosti strukturne i prekidne čvrstoće. Međutim, ova i druga mehanička svojstva potpuno su zadovoljavajuća na povišenim radnim temperaturama, tako da su na temperaturama višim od 150°C silikonski elastomeri čak i bolji od većine organskih elastomera.

Prvi silikonski elastomeri su imali prekidnu čvrstoću od oko 5 MPa i strukturnu čvrstoću (cepanje) blizu 10 daN/cm. Većina današnjih silikonskih elastomera, bilo da se upotrebljavaju bez ili s dovulkanizacijom, imaju prekidnu čvrstoću od 7 MPa do 10 MPa i strukturnu čvrstoću između 12 i 20 daN/cm.

Drastično poboljšanje mehaničkih karakteristika postignuto je upotrebom fenilnih silikonskih polimera. Dobijeni elastomeri poseduju veću otpornost na niskim temperaturama, prekidnu čvrstoću veću od 10 MPa i strukturnu čvrstoću veću od 30 daN/cm. Nedostatak ovog tipa elastomera je visoka cena polimernih smesa, povećana lepljivost pri preradi i smanjena elastičnost nakon vulkanizacije (tabela 3).

Tipovi s niskom zaostalom pritiskom deformacijom i otporni na ulja

Kada se od materijala i proizvoda zahteva određena postojanost prema delovanju deformacija, onda se u tu svrhu preporučuju vinil-silikonski elastomeri (VSi). Kao punilac za ovaj tip silikonskih elastomera najčešće se koristi dimljeni SiO₂.

Ovi elastomeri se primenjuju za izradu artikala otpornih na dejstvo organskih rastvarača (acetona), aromatičnih rastvarača i hidrauličnih ulja [1,6].

Primena silikonskih elastomera

Zbog svojih izuzetnih mehaničkih i električnih karakteristika u uslovima ekstremnih temperatura, silikonski elastomeri nalaze široku primenu pri izradi, kako mnogih komercijalnih, tako i određenih specifičnih i vojnih proizvoda. Vrlo često, zbog svoje inertnosti, netoksičnosti, lakoće prerade, otpornosti na ozon i atmosferilije i dr., silikonski elastomeri gotovo da nemaju premca među organskim elastomerima [2].

Sledeće primene, navedeno po industrijskim granama, ilustruju začuđujuće veliku zastupljenost materijala na bazi ovog specifičnog elastomera.

Tabela 3. Elastomeri s poboljšanim fizičko-mehaničkim karakteristikama (proizvođača Rhone-Poulenc)

Tip, tvrdoća, °ShA	T-30		T-50		T-70	
	4h/200°C	16h/200°C	4h/200°C	16h/200°C	4h/200°C	16h/200°C
Dovulkanizacija, h/°C						
Tvrdoća, °ShA	33	35	52	52	69	72
Prekidna čvrstoća, MPa	8,5	8,0	10,0	10,5	8,5	9,0
Prekidno izduženje, %	1100	1000	800	750	475	400
Strukturna čvrstoća, daN/cm	33	35	42	42	45	42
Zaostala pritiska deformacija, 70h/150°C, %	30	-	33	-	30	-
Odbojna elastičnost, %	-	33	-	38	-	31

Tipovi poboljšane otpornosti na gorenje

Svojstvo otpornosti na gorenje od velikog je značaja za proizvode kao što su kablovi, zaštitna sredstva (zaštitne maske, odeva, obuća) i dr. kako bi se obezbedila veća sigurnost pri eksploataciji.

Prvi silikonski kablovi, kao i kablovi od klasičnih materijala (plastičnih masa), u kontaktu s plamenom su goreli i nestajali. Međutim, za razliku od drugih elastomera i plastičnih masa, sagorevanjem kablova od silikonskih elastomera nije dolazilo do stvaranja toksičnih materija pri gorenju, a izolacija je zadržavala kontinuitet zbog stvaranja gara-pokorice od SiO₂ koji pokriva metalni provodnik.

Poboljšanje otpornosti na gorenje silikonskih elastomera postiže se dodavanjem usporivača gorenja, tako da postoje tipovi silikonskih elastomera koji su samogasivi (tabela 4).

Tabela 4. Svojstva nekih elastomera sa poboljšanom otpornosti na gorenje (Rhone-Poulenc)

Elastomeri	A	B	C	D
	Q ¹	NR ²	NR ²	Q ¹
Dovulkanizacija	16h/200°C	-	-	16h/200°C
Tvrdoća, °ShA	52	70	78	62
Prekidna čvrstoća, MPa	9	8	7	8
Prekidno izduženje, %	575	250	140	320
Strukturna čvrstoća, daN/cm	35	15	15	17
Trajna deformacija (70h/150°C) %	35	35	25	25
Indeks kiseonika (LOI), %	30,5	27	32	28

¹ silikonski kaučuk; ² prirodni kaučuk

A. Vazduhoplovstvo:

- zaptivanje kontrolnih površina
- zaptivači kod otvora (vrata)
- vazdušni vodovi (za hlađenje ledom, grejanje kabina i dr.)
- štitnici od prašine
- dijafragma za regulaciju pritiska kiseonika i ozona
- startna cev mlazne mašine
- "O"-ringovi, zaptivke za uljni i hidraulični sistem
- zaptivanje tela vionskog broda i vazdušnog omotača
- delovi konektora
- izolacija žica i kablova projektila i vazdušne letelice
- izolacija osnovnog grejanja

B. Automatika u vozilima:

- izolacija svećica
- košuljica kabla za paljenje
- transmisioni zatvarači (zaptivači)
- zaptivači
- cevi i creva

C. Aparati i oprema:

- vrata peći i zaptivači vrata veš mašina i sušnica
- zatvarači, zaptivači i manžetne
- izolacija tiganja, peći za kafu

D. Elektroindustrija

- četkice kondenzatora
- stakleni naglavci presvučeni elastomerom

- gumene cevi
- za elektroposude, impregnacija sudova
- omotač tv kabela
- kablovi aparata, kablovi u nuklearnim elektranama
- izolacija žica u elektronicima
- tastatura kompjutera, telefona, daljinskog upravljača
- elektrode za dijagnostičke kompjutere
- izolacije kablova za brodove

E. Građevinska industrija

- konstrukcioni zaptivači za veze pod pritiskom, za zaptivanje prozora
- za prevlačenje površina koje su izložene atmosferskom delovanju (zidovi, krovovi, palube i dr.)

D. Druge primene

- zaštitna sredstva (maske, polumaske, creva, zaptivači)
- zaštitna sredstva u nuklearnim elektranama (maske, zaštitne naočare, kape)
- sportska oprema (maske, creva, peraje)
- sunderi
- presovani savitljivi proizvodi
- farmaceutski proizvodi (čepovi, zaptivači)
- medicinski proizvodi (creva, cevi i zaptivači)

Eksperimentalni deo

Za izradu opitnih sastava korišćen je dimetilsilikonski kaučuk MQ čija je viskoznost ML 1+4 (100°C) = 12^M, proizvođača firme *Wacker Chemie*. Kao umreživač za silikonski kaučuk korišćen je DCP (dikumilperoksid 95%) (C₁) od istog proizvođača [7].

Smesa su pripremane na laboratorijskom dvovaljku 400x150 mm, pri odnosu brzina $n_1/n_2=21/18$ (o/min) i temperature valjaka $t_v = 30-40^\circ\text{C}$. Nakon pripreme, tj. umešavanja smese u vremenu od 10 min, smesa odležava 24h, a zatim se provlači 2 do 3 puta kroz stegnute valjke i izvlači folija debljine 2 mm, što odgovara debljini šupljine alata za izradu pločica za ispitivanje. Smesa je presovana u ploče debljine 2 mm iz kojih su pripremane standardne epruvete za određivanje fizičko-mehaničkih svojstava pre i nakon veštačkog starenja (100°C/24h), kao i epruvete za merenja bubrenja i određivanje gustine umreženja vulkanizata [8-11] (tabela 5).

Tabela 5. Recepturni sastav opitnih laboratorijski pripremljenih silikonskih smesa MQ

Sastav	MQ ₁ pphr	MQ ₂ pphr
MQ	100	100

Određivanje svojstava smesa i vulkanizata

Za karakterizaciju smesa na bazi silikonskog kaučuka korišćen je Mooney viskozimetar i Monsanto reometar (R-100). Zatezna svojstva (prekidna čvrstoća, prekidno izduženje, moduli i histerezis pri izduženju) vulkanizata određivana su prema ASTM D 418, korišćenjem epruveta oblika dvostrukog zvona. Merenja su vršena na temperaturi 25°C i brzini 500 mm/min na Monsanto tensometer 10-univerzalnoj kidalici. Otpornost na starenje vulkanizata određivana je na 100°C tokom 24 h, korišćenjem Geerove sušnice. Nakon starenja merena je promena fizičko-mehaničkih svojstava, saglasno metodi JUS G. S2.126.

Određivanje gustine umreženja

U ispitivanjima napon-deformacija korišćena je kidalica Monsanto tensometer 10, a rezultati testa se prikazuju na dijagramu. Napon se definiše kao odnos sile i površine poprečnog preseka uzorka [12,13].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Deformacija uzorka određuje se na osnovu vrednosti prvobitne dužine epruvete l_0 i njene dužine l nakon vremena t [14]. Relativna dužina određuje se na osnovu jednačina:

$$\lambda = \frac{l}{l_0} \quad (2)$$

$$l = l_0 + \Delta l \quad (3)$$

gde je Δl izmereno izduženje u datom trenutku.

Vrednost modula G određuje se iz početnog nagiba krive Neo-Hookeove zavisnosti napon-deformacija [14]:

$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (4)$$

Za veća izduženja ($\lambda=2$ ili $\lambda=3$) koristi se Mooney-Rivlinova jednačina [10]:

$$\delta = 2(C_1 + C_2/l)(l-1/l^2) \quad (5)$$

gde su C_1 i C_2 parametri određeni iz zavisnosti $\sigma/2(\lambda-\lambda^2)$ od $1/\lambda$, kao odsečak i nagib prave linije.

Na osnovu teorije gumolike elastičnosti [13], za idealne mreže polimera, sledi da je statički modul jednak:

$$G = g \nu RT \quad (6)$$

gde su: ν - gustina umreženja, a g - numerički faktor čija je vrednost bliska jedinici.

Ako se relacija $\nu = \rho/\bar{M}_c$, gde je \bar{M}_c srednja broječna molekulska masa između premošćenja, stavi u jednačinu (6), moguće je odrediti \bar{M}_c poznavajući vrednost za modul G . Molekulska masa između premošćenja \bar{M}_c određuje se iz početnog nagiba krive Neo-Hookeove zavisnosti:

$$\bar{M}_c = \rho RT / G \quad (7)$$

Na osnovu Mooney-Rivlinovih konstanti C_1 i C_2 moguće je odrediti \bar{M}_{c2} [10] koristeći sledeću jednačinu:

$$\bar{M}_{c2} = A' \rho_p R T \nu_{2c}^{2/3} / (2C_1 + 2C_2) \quad (8)$$

Za kaučuke se uzima vrednost $A'=1$ [15,16].

Rezultati i diskusija

Svojstva silikonskih elastomera: Elastosil tipova R800/20 do R800/80 proizvođača *Wacker-Chemie* (literaturni podaci) prikazana su u tabeli 6, a u tabeli 7 dati su uslovi umrežavanja i tipovi peroksida koji su korišćeni u formulacijama Elastosila [6].

Iz tabele 6 se vidi da su Elastosil tipovi poredani prema rastućoj tvrdoći (20 do 80 ShA). Tipovi Elastosila veće tvrdoće sadrže proporcionalno veći udeo punila. Zapaža se da s povećanjem sadržaja punila dolazi do poboljšanja (povećanja): gustine, prekidne čvrstoće i strukturne čvrstoće. S druge strane, prekidno izduženje se smanjuje, dok se zaostala pritiska deformacija i odbojna elastičnost bitno ne menjaju s tvrdoćom Elastosil silikonskih elastomera.

Opitni sastav MQ₂ prikazan u tabeli 5 se razlikuje od MQ₁ smese i odgovarajuće (iste tvrdoće) Elastosil R800/40 (C₁) smese iz tabele 6, po sadržaju dikumilperoksida (DCP). Opitne MQ smese vulkanizirane su pri optimalnim vremenima određenim na temperaturi od 170°C, dok je Elastosil smesa vulkanizirana pri uslovima 15 min/165°C i do-vulkanizirana 4h/200°C.

U tabeli 8 prikazane su karakteristike umrežavanja i viskozno opitnih MQ smesa. Viskoznost opitnih smesa je relativno niska, što ukazuje na dobru preradljivost ovih

materijala. Period razlivanja, tj. vreme do početka umrežavanja, t_{12} , je ~2 min.

U tabeli 9 uporedno su prikazana fizičko-mehanička svojstva opitnih MQ vulkanizata i vulkanizata Elastosila R800/40 iste tvrdoće. Zapaža se da povećanje sadržaja peroksida od 0,2 phr bitno ne utiče na povećanje, odnosno poboljšanje mehaničkih svojstava vulkanizata pre starenja. Laboratorijska ispitivanja opitnih MQ smesa su obuhvatnija i daju vrednosti većeg broja karakteristika vulkanizata, za razliku od *Wackerovih* literaturnih podataka za Elastosil

Tabela 6. Svojstva Elastosila R800/20 – R800/80 (Tipovi sa niskom zaostalom pritisnom deformacijom i poboljšanom uljnom otpornosti) (*Wacker Chemie*)

Tip silikona Umreživač	R800/20		R800/30		R800/40		R800/50		R800/60		R800/70		R800/80	
	C ₆	C ₁	C ₆	C ₁	E	C ₁	E	C ₁	E	C ₁	E	C ₁	E	C ₁
Svojstva Gustina, DIN 53479A, g/cm ³ ± 0,02	1,05		1,10		1,14		1,17		1,25		1,32		1,38	
Tvrdoća, DIN 53505, ShA ± 5	20	25	30	35	40	40	50	50	60	60	70	70	80	80
Prekidna čvrstoća,	5,0	4,0	6,5	5,5	7,0	7,0	7,0	7,5	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0

R800/40. Vrednosti za temperaturu krstosti opitnih vulkanizata su vrlo niske ($T_g = -70^\circ\text{C}$), što proširuje dijapazon primene ovih materijala i na ekstremno vrlo niskim temperaturama.

Veliko habanje opitnih vulkanizata ukazuje na to da nisu pogodni za primenu u proizvodima od kojih se zahteva malo trošenje pri eksploataciji (obuća, pneumatika). Takođe, niska vrednost prekidne i strukturne čvrstoće ovih materijala (tvrdoće 40 Sh°A) ograničava njihovu primenu u izradi komplikovanih anatomskih proizvoda postupkom presovanja, jer postoji mogućnost cepanja gumenog proizvoda pri vađenju iz alata.

Poznato je da se dovulkanizacijom silikonskih elastomera vrši odstranjivanje lako isparljivih sastojaka, koji su nastali kao proizvod raspadanja peroksida za vreme vulkanizacije, kao i postizanje optimalnih određenih fizičkih i hemijskih svojstava vulkanizata. Tako, opitni MQ sastavi tvrdoće 40 ShA pokazuju zadovoljavajuća, čak i bolja mehanička svojstva nakon veštačkog starenja 24h/100°C (tabela 10) što, opet, ukazuje na to da je silikonski elastomer gotovo bez premca, kada se posmatra postojanost na visokim temperaturama i toplotno starenje.

i strukturne čvrstoće vulkanizata, a smanjenja prekidnog izduženja. Ostala svojstva, kao zaostala pritisna deformacija i odbojna elastičnost, bitno se ne menjaju.

- Povećanje koncentracije umreživača (DCP) u opitnim smesama od 0,8 na 1 pphr, ne dovodi do bitnog poboljšanja fizičko-mehaničkih karakteristika vulkanizata.
- Dovulkanizacijom MQ vulkanizata u sušnici (4h/200° C) odstranjuju se lako isparljivi sastojci neprijatnog mirisa, dok se vrednosti pokazatelja fizičko-mehaničkih svojstava uglavnom povećavaju (izuzetak je smanjenje zaostale pritisne deformacije).
- Rezultati ispitivanja opitnih MQ smesa i literaturni podaci o karakteristikama Elastosil elastomera potvrđuju poznate činjenice da su silikonski elastomeri pogodni za primene na ekstremno niskim i visokim temperaturama.
- S obzirom na slabu prekidnu i strukturnu čvrstoću, navedeni silikonski elastomeri se ne preporučuju u proizvodnji presovanih artikala velikih dimenzija i komplikovanih anatomskih oblika zbog mogućnosti cepanja takvih proizvoda pri vađenju iz kalupa nakon umrežavanja.

Tabela 10. Mehanička svojstva vulkanizata opitnih smesa (MQ) nakon starenja u vazduhu 24h/100°C

Svojstva	Tvrdoća, ShA			Prekidna čvrstoća, MPa			Prekidno izduženje, %		
	Pre starenja	Posle starenja	Promena svojstava (Sh A)	Pre starenja	Posle starenja	Promena svojstava (%)	Pre starenja	Posle starenja	Promena svojstava (%)
MQ ₁	39	40	+1 (ShA)	6,8	7,0	+2,9	500	570	+14
MQ ₂	39	40	+1 (ShA)	6,9	7,2	+4,3	490	605	+23,4

Poređenjem rezultata gustine umreženja MQ₂ silikonskog elastomera, određenih na osnovu merenja napon-deformacija i pomoću Mooney-Rivlinove jednačine, zapaža se da se više vrednosti ove karakteristike dobijaju korišćenjem postupka temeljenog na primeni Mooney-Rivlinove jednačine (tabele 11 i 12).

Tabela 11. Vrednosti G modula, M_{c2} i gustine umreženja v , vulkanizata opitnog sastava MQ₂, određene na osnovu merenja napon-deformacija

Karakteristike	MQ ₂
Modul G , MPa	0.68
M_{c1} , g/mol	3675
Gustina umreženja $v_1 \times 10^4$	1.36

Tabela 12. Vrednosti M_{c2} i v_2 vulkanizata MQ₂ opitnog sastava određene na osnovu konstanti C_1 i C_2

Karakteristike	MQ ₂
C_1 , daN/cm	1.25
C_2 , daN/cm	3.88
M_{c2} , g/mol	1876
$v_2 \times 10^4$	2.68

Zaključak

Analizirajući silikonske elastomere Elastosil R800/20 do R800/80, proizvođača Wacker Chemie, i poredeći rezultate ispitivanja opitnih MQ smesa i odgovarajuće Elastosil R800/40 smese iste tvrdoće, može da se zaključi sledeće:

- S povećanjem sadržaja punila u Elastosil silikonskim smesama dolazi do povećanja tvrdoće, gustine, prekidne

- Zbog svojih odličnih karakteristika kao što su: niska pritisna deformacija, otpornost na mineralna ulja i dr., proizvodi na bazi silikonskih elastomera se preporučuju za izradu zaptivača, manžetni, čepova, creva i dr. proizvoda koji se ugrađuju u hidraulične cilindre, tj. za artikle koji u praksi treba da zadovolje zahtev da malo ili neznatno bubre u uljima.

Literatura

- [1] EDOUARD, M. *Silikonski elastomeri (Rhône-Poulenc)*. Simpozijum Aficep, Pariz, 1974.
- [2] MORTON, M. *Rubber Technology*. sec. editon, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1973., pp.368.
- [3] POPOVIĆ, S.R., PLAVŠIĆ, M., POPOVIĆ, G.R. *Elastomerni materijali*. Naučna knjiga, Beograd, 1995., pp.107.
- [4] ... *Wacker Silicone. HTV – Silikonkautschuk*. Allgemein, Munchen, 1991.
- [5] WARDING, G. *Silopren – HV – Informationen*. Bayer, Leverkusen, 1976.
- [6] ... *Wacker Silicone, HTV – Silikonkautschuk*. Eigenschaften und Anwendung, Munchen, 1985.
- [7] ... *Akzo Chemie, Rubber Chemicals – Crosslinking Peroxides*. Netherlands, 1984.
- [8] POPOVIĆ, S.R., PLAVŠIĆ, M. *Kautsch. Gummi, Kunstst.* vol.44, no.4, pp.336-340.
- [9] POPOVIĆ, S.R., PLAVŠIĆ, M. *Plastika i guma*, 1996, vol.16, no.23, pp.66-73.
- [10] POPOVIĆ, S.R. *Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet*, Beograd, 1995, pp.103.
- [11] POPOVIĆ, S.R., RADULOVIĆ, M. *Međunarodni simpozijum YU Makro 2001*. Zbornik radova, Zlatibor, 27-29.06.2001.god., pp.119-122.,

- [12] FERRY, D.J. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1970, pp.265.
- [13] COLLINS, A.F., BAREŠ, J., BILLMEYER, W.F. *Experiments in polymer science*. John Wiley and Sons, New York, 1973, pp.303.
- [14] RUBIO, C.D. JR. A Doctoral Dissertation University of Akron, Ohio, USA, 1975, pp.95.
- [15] YANYO, C.L. *Rubber Chem. Technol.* 1987, vol.60, pp.80.
- [16] LLORENTE, A.M., ANDRADY, L.A., MARK, E.J. *Polym. Sci. Polym. Phys.* 1981, no.19, pp.621.

Rad primljen: 11.9.2002.god.

Silicone elastomers – types, properties and application

Hot temperature vulcanizable silicone rubbers are characterized with some extraordinary characteristic properties such as: resistance to extremely high and low temperatures, low compression set, superior electroinsulation characteristics, resistance to oil etc. This work reviews Elastosil R grades which are used for manufacturing seals, corks, hoses and other articles, which are exposing to oils and high temperature influences. Two experimental laboratory mixes based on MQ elastomers are prepared and tested in this work.

Post-cure procedure contribute the elimination of easily evaporable unpleasant smell substances, while mechanical properties have insignificant change. The increase of concentration of cure agent (DCP) in silicone compound from 0,8 to 1 pphr has no significant influence on changes of physical-mechanical vulcanizate properties.

Key words: silicone elastomer, mechanical properties, curing, peroxide, seals.

Elastomères silicones – types, propriétés et application

Les élastomères silicones vulcanisant à chaud (MQ) possèdent des propriétés caractéristiques comme: résistance aux températures extrêmement élevées et basses, déformation à la compression résiduelle basse, excellentes caractéristiques de résistance électrique, résistance à l'huile, etc., ce qui en fait un matériel élastomère très attractif pour la fabrication des articles techniques de caoutchouc pour l'application spéciale. L'article donne un répertoire des élastomères silicones du type Elastosil R 800 qui sont le plus souvent utilisés pour la fabrication de presse – étoupes, manchettes, bouchons, tuyaux flexibles et d'autres produits exposés aux huiles et hautes températures pendant l'exploitation. Deux mélanges d'essai à base des élastomères MQ sont fabriqués et essayés.

Pendant le procédé de la stabilisation les substances facilement évaporables à l'odeur désagréable sont éliminées sans le changement considérable des propriétés mécaniques. L'augmentation de la teneur en agent de réticulation (DCP) dans l'alliage à base d'élastomères silicones de 0,8 à 1 pphr n'a pas l'effet important sur les propriétés physico-mécaniques du produit vulcanisé.

Mots-clés: élastomère silicone, propriétés mécaniques, réticulation, peroxydes, joints étanches.