

SUZANA SAMARŽIJA
JOVANOVIĆ
VOJISLAV JOVANOVIĆ

Prirnodno-matematički fakultet,
Odsek za hemiju, Univerzitet u
Prištini, Kosovska Mitrovica,
Srbija i Crna Gora

NAUČNI RAD

541.6+541.57.6:678.4

UMREŽAVANJE EPDM I NBR KAUČUKA

U procesu umrežavanja makromolekula, izborom vrste i količine polaznih komponentata i eksperimentalnih uslova dobijaju se umreženi materijali novih i boljih mehaničkih i hemijskih karakteristika. Način umrežavanja kaučuka zavisi od strukture odnosno vrste kaučuka i dodatih aditiva. Umrežavanje predstavlja složen proces intermolekulskog povezivanja nezavisnih makromolekula kaučuka poprečnim hemijskim vezama i to rezultuje nastajanjem jedinstvene prostorne mreže odnosno elastomerne mreže. Suština procesa umrežavanja između etilen-propilen-dien (EPDM) i akrilonitril-butadien (NBR) kaučuka je hemijska reakcija, u prisustvu izabranih dodataka i punila koja se dodaju u različitim molskim odnosima a to se odnosi i na same kaučuke. Količine izabranih dodataka u umrežavajućoj smeši određuju eksploatacione osobine umreženih materijala.

Makromolekuli kaučuka mogu biti umreženi neposredno –C–C– vezama ili posredno nekim sredstvom za umrežavanje: atomima ili lancima sumpora, polivalentnim jonima ili polivalentnim organskim radikalima [1]. U tehnološkoj praksi najčešće se za umrežavanje kaučuka koristi sumpor i taj proces je poznat pod nazivom vulkanizacija. Sam termin umrežavanje ima mnogo širi značaj, jer osim sumpora i neka druga jedinjenja mogu da vrše umrežavanje. Za stvaranje direktnih –C–C– veza koriste se peroksidi. Umrežavanje predstavlja proces intermolekulskog povezivanja nezavisnih makromolekula kaučuka poprečnim hemijskim vezama i to rezultuje nastajanjem jedinstvene prostorne mreže odnosno elastomerne mreže. Fizička svojstva elastomernih mreža direktno zavise od gustine hemijskih veza mreže odnosno od stepena umreženosti materijala. Osnovna karakteristika takvih umreženih materijala je visoka ili gumasta (gumolika) elastičnost, to jest sposobnost vrlo velikih elastičnih deformacija istezanja i povratka u početno stanje po prestanku sile deformacije i prvenstveno je entropijskog karaktera, za razliku od deformacija tvrdih tela gde istezanje čini trajnu deformaciju. Svi oblici deformacija praćeni su promenom potencijalne energije. Uz poboljšanje elastičnih i smanjenje viskoelastičnih karakteristika, umreženost povećava toplotnu postojanost elastomera, iako se toplotna svojstva (toplotna provodljivost, specifični toplotni kapacitet) bitno ne menjaju. Uslovi, koji moraju ispuniti molekuli, za ostvarenje posebnog fizičkog stanja materijala: gumaste elastičnosti, jeste postojanje dugih i savitljivih lančastih molekula, različitih hemijskih veza u samim lancima i između njih, dajući pri tome jedinstvenu prostornu mrežu preko hemijskih ili fizičkih čvorova mreže (jonomeri, helati, H–veze, prepletaji, mikrokristalni i tvrdi domeni).

*Rad je saopšten na VI Simpozijumu "Nove tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, Oktobar 21-22, 2005-10-31

Adresa autora: S. Samaržija Jovanović, Branka Krsmanović
18/47, 18000 Niš, Srbija i Crna Gora
Rad primljen: Septembar 12, 2005
Rad prihvaćen: Oktobar 31, 2005

Reakcija umrežavanja sa sumporom teče zahvaljujući prisustvu dvostrukih veza u ugljovodoničnim lancima kaučuka, pri čemu sumpor raskida π -molekulsku orbitalu dvostruke veze, gradeći nove veze, ili se vezuje na α -metilenske grupe koje su u susedstvu dvostruke veze [4]. Reakcija je egzotermna, a negativna promena entalpije procesa umrežavanja je proporcionalna količini vezanog sumpora. Na osnovu napred izloženog, jasno je da količina sjedinjenog sredstva za umrežavanje ne određuje neposredno broj poprečnih veza u mreži. Količina vezanog sumpora ne određuje broj poprečnih veza u umreženom materijalu, zato što one mogu biti različitog hemijskog karaktera: ugljenik–ugljenik –C–C–, monosulfidne –C–S–C–, disulfidne –C–S–S–C–, polisulfidne –C–S_x–C– veze. Zbog velike molske mase kaučuka za obrazovanje prostorne mreže dovoljna je mala količina umrežavajućeg reagensa. U praksi se radi sa manjom količinom sumpora i kraćim vremenom umrežavanja. Međutim, pri visokim temperaturama postoje ograničenja, jer dolazi do promena u mehaničkim osobinama umreženog materijala.

Da bi se dobila neka smeša kaučuka, čiji će se umreženi materijali kasnije koristiti u specifičnim uslovima rada, potrebno je dodati niz drugih komponenti, koje će mu, pored elastičnosti, poboljšati i mehaničke osobine. Posebnu ulogu u dobijanju novih, boljih osobina imaju punila. Uvođenjem u upotrebu ovih sirovina rukovodilo se ciljem da se dobiju materijali sa novim mehaničkim svojstvima [5,6]. Sadržaj punila u umreženim materijalima može se menjati u širokim granicama. Optimalna količina punila se određuje na osnovu željenih eksploatacionih karakteristika umreženih materijala i podataka o ekonomičnosti procesa.

TEORIJA UMREŽAVANJA ETILEN-PROPILEN-DIENSKOG I AKRILONITRIL-BUTADIENSKOG KAUČUKA

Za proces umrežavanja kaučuka i smeša kaučuka koriste se pogodni aditivi. U prisustvu aditiva linearni lanci polimera se prevode u trodimenzionalnu mrežu. Ukoli-

ko linearni makromolekuli početnog sistema imaju reaktivne grupe, postoji mnogo više mogućnosti za hemijsko umrežavanje koje se najčešće izvodi u prisustvu sumpornog sistema za umrežavanje. Količina sistema čini 0,5 do 5% u odnosu na ukupnu količinu smeše. Proces se odvija u prisustvu organskih ubrzivača i aktivatora. Postoji stalna težnja da se smanji količina elementarnog sumpora uz povećanje donatora sumpora preko ubrzivača u ukupnom umrežavajućem sistemu. Na taj način se povećava termička i oksidaciona stabilnost umreženih materijala. Smanjenje slobodnog sumpora u sistemu dovodi do boljih mehaničkih osobina materijala [7]. Fizička svojstva elastomernih materijala direktno zavise od koncentracije elastično aktivnih lanaca mreže, od broja i vrsta čvorova, koji pak na određeni način zavise od sastava primenjenog sistema za umrežavanje. Korišćenjem sumpornog sistema u kombinaciji sa ubrzivačem tetrametiluramdisulfidom, TMTD, dobija se efikasan sistem za umrežavanje gde je koncentracija mono- i disulfidnih premošćenja veća od koncentracije polisulfidnih premošćenja. Upotreba sredstva za umrežavanje zavisi od reaktivnih grupa u lancu linearnog makromolekula [4].

Kod višekomponentnih smeša postoji efektivna nekompatibilnost. Stoga, pri umrežavanju ovih sistema obično dolazi do formiranja novih faza ili prelaznih međufaznih slojeva. Sumpor se neravnomerno raspodeljuje po fazama usled svoje različite rastvorljivosti i brzine difuzije u kaučucima [8]. Obrazovanje prelaznog međufaznog sloja, dobra rastvorljivost sumpora u kaučucima i približno slična brzina umrežavanja, omogućavaju i kumrežavanje tih kaučuka. Na osnovne karakteristike umreženog materijala utiče tip i koncentracija ubrzivača. To znači da treba izabrati takve reakcione sisteme koji imaju približno istu brzinu umrežavanja. Pri procesu umrežavanja kaučuk, koji se brže umrežava, deluje kao ojačavajuća komponenta umreženog materijala. Navedene razlike u brzini umrežavanja, rastvorljivosti sumpora i brzini difuzije sumpora, kod smeša kaučuka dovode do neravnomerne raspodele sredstava za umrežavanje u različitim fazama. To stvara nedovoljnu ili "prekomernu" umreženost pojedinih delova smeše kaučuka, što se odražava na mehanička svojstva krajnjeg proizvoda. Naravno, umreženi materijali na bazi dve vrste kaučuka na primer, mogu da imaju oslabljena mehanička svojstva u odnosu na polazne kaučuke.

Kumrežavanje EPDM-a, sa drugim nezasićenim kaučucima po pravilu može se ostvariti kada su brzine umrežavanja pojedinačnih kaučuka približno jednake. Iskustvo pokazuje da je kumrežavanje EPDM kaučuka efikasnije u smešama sa nezasićenim kaučucima, pod uslovom da se koriste ubrzivači koji imaju duge ugljovodonične lance kao što je na primer tiuramsulfid. Do kumrežavanja dolazi zbog slične rastvorljivosti ili mešljivosti ubrzivača u kaučucima različite nezasićenosti [8,9]. Umreženi materijal na bazi EPDM/NBR, može se tehnološki dobiti. Zbog postojeće razlike u polarizaciji molekula kaučuka stvaraju se odvojene faze. Veličina

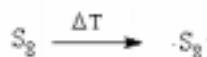
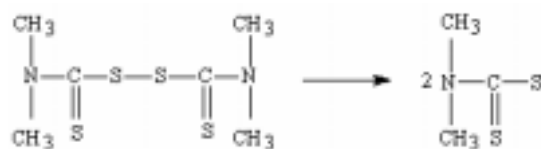
čestica odnosno površina sistema je važna za postojanost prema ozonu. Kumrežavanje takođe predstavlja problem pošto se kaučuci ne umrežavaju istim brzinama [10]. Za umrežavanje EPDM i NBR kaučuka i njihovih smeša, kao ubrzivač umrežavanja uobičajeno se koristi TMTD.

Mehanizam umrežavanja EPDM i NBR kaučuka

U procesu umrežavanja obično sudeluju, osim sumpora, i druga sredstva kao što su aktivatori (ZnO i stearin) i ubrzivači (TMTD i CBS), tako da celokupan proces predstavlja kompleksnu šemu hemijskih reakcija. Međutim, proces umrežavanja se pojednostavljuje nakon potpune potrošnje ubrzivača, (po Coranovoj vulkanizacionoj šemi) i nastaje čist proces stvaranja veza [11].

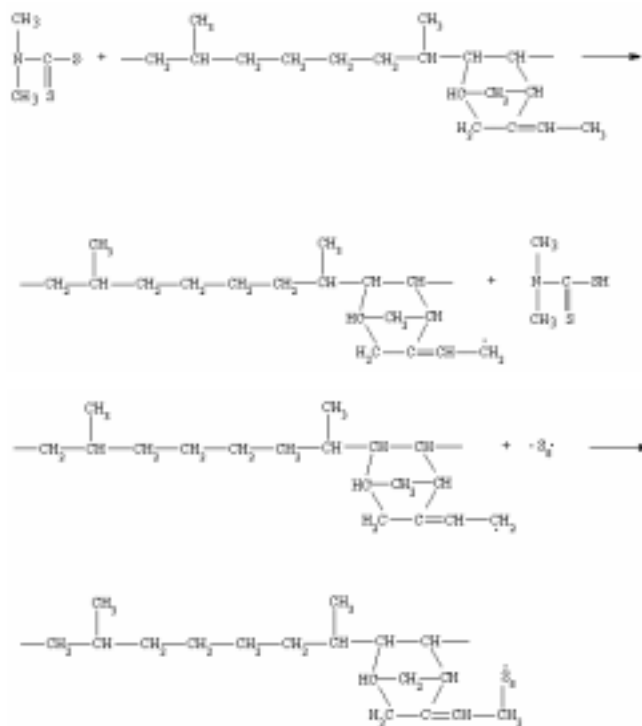
Smatra se [8] da se umrežavanje EPDM i NBR kaučuka odigrava prema sledećem mehanizmu:

(1) Razgradnja TMTD i molekulskog sumpora S_8 :



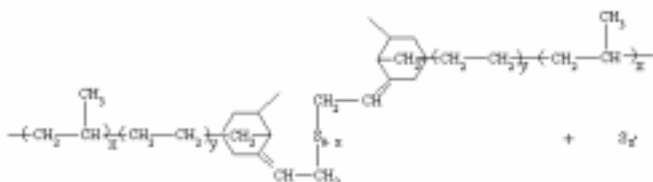
gde ΔT predstavlja promenu temperature. Sumpor S_8 je vrlo postojan, te je za njegovo razlaganje potrebna energija od 267 kJ mol^{-1} i temperatura od oko 413°C .

(2) Formiranje radikala na lancu polimera, tj. reakcija razvijanja lanca:



Reakcija razvijanja lanca je praćena prenosom atoma vodonika sa lanca polimera na radikal TMTD kada nastaje radikal koji dalje reaguje sa aktiviranim sumporom, gradeći novi radikal sa sumporom. Ovo je u suštini lančana reakcija jer su nosioci lanca reakcije reaktivni radikali.

(3) Nastajanje premošćavanja dva polimerna lanca:



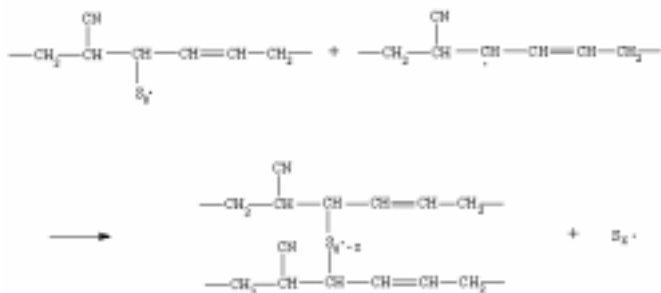
Ove tri reakcije čine ciklus čiji je efekat odigravanje ukupne reakcije umrežavanja. Skup svih pojedinačnih stupnjeva ili elementarnih reakcija čini mehanizam hemijske reakcije.

Što se tiče mehanizma umrežavanja NBR kaučuka početna reakcija je takođe kao i kod umrežavanja EPDM kaučuka:

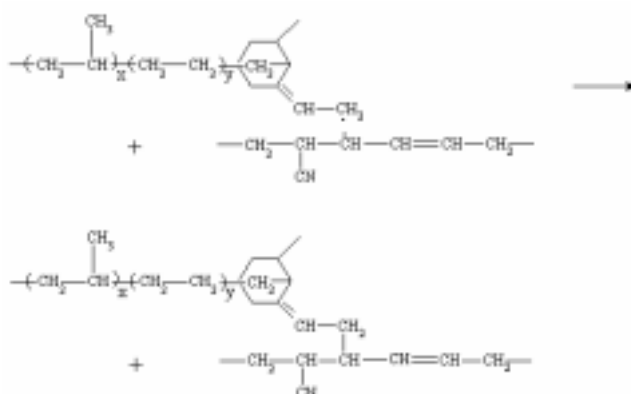
- (1) Razgradnja TMTD i molekulskog sumpora S₈.
- (2) Reakcija razvijanja lanca:



(3) Nastajanje premošćavanja dva polimerna lanca:



Pri procesu umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša dolazi do reakcije kroumrežavanja na granici faza ova dva kaučuka:



EKSPERIMENTALNI DEO

Korišćeni su EPDM (Vistalon 2504, "Exxon" Belgija) i NBR (Kraynac 34-50, "Polysar" Kanada) kaučuk i taložni silicijum dioksid (SiL-1, "Birač", Zvornik - BIH). Sistem za umrežavanje pored sumpora ("Zorka", Šabac) sadrži i ubrzivače kao što su tetrametiluramidisulfid (TMTD - "Bayer", Nemačka) i N-cikloheksil-2-benzotiazolsulfenamid (CBS - "Bayer", Nemačka) i aktivatore cink oksid (ZnO - "Zletovo", Makedonija) i stearinsku kiselinu ("Rivijera", SCG). Kao antioksidant korišćen je N-izopropil-N-fenil-para-fenilen-diamin (Vulkanox 4010 NA - "Bayer" Nemačka).

Sve smeše su umešane na laboratorijskom dvovaljku ("Veb Getriebe Ohorn 8506" - Nemačka) po istom režimu mešanja. Svi sistemi su umreženi u toku 20 minuta na 423 K u laboratorijskoj etažnoj presi ("Belišće" - Hrvatska). Karakteristike procesa umrežavanja praćene su snimanjem reometarskih krivih na Monsanto reometru R-100C pri temperaturi od 433 K i na taj način su određivani sledeći parametri: vreme početka umrežavanja (ts₂), optimum umrežavanja (tc₉₀) i brzina procesa umrežavanja (CRI-cure rate index). Mehanička ispitivanja: modul 200% i 300%, prekidna čvrstoća i prekidno izduženje su mereni primenom standardnih metoda u gumarskoj industriji na dinamometru tipa "Einsingen Uber Uim" firme Zwick - Nemačka. Tvrdooća je ispitivana pomoću Shore-ovog tvrdomera firme Zwick-Nemačka. Odbojna elastičnost je ispitivana na uređaju po Shobu ("Epgi Ravenstein" - Nemačka). Određivanje habanja uzoraka umreženog materijala realizovano je na uređaju za habanje proizvođača "WPM" - Nemačka. Starenje je izvedeno u Geer-ovoj komori ("Emerson Conditioning Oven" - USA) u atmosferi vazduha na 373 K u toku 50 sati.

Sirovinski sastav ispitivanih umrežavajućih sistema prikazan je u tabeli 1.

REZULTATI I DISKUSIJA

Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša su navedene u tabeli 2.

Tabela 1. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa SIL-1
Table 1. Compound formulation of EPDM/NBR rubber blends with SIL-1

Broj uzorka	Komponente (phr)*							
	EPDM/NBR	ZnO	Stearin	SIL-1	4010 NA	CBS	TMTD	Sumpor
1	0/100	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
2	20/80	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
3	40/60	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
4	50/50	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
5	60/40	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
6	80/20	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8
7	100/0	5	1	50	1	1,5	0,5	0,8

*masenih delova na 100 delova kaučuka

Na osnovu rezultata iz tabele 2 vidi se da se sa povećanjem sadržaja EPDM kaučuka u umrežavajućem sistemu, vreme početka umrežavanja t_{s2} skraćuje. Skraćivanje vremena početka umrežavanja ukazuje da se period razlivanja smeše skraćuje, tj. sistemi počinju brže da umrežavaju. To je u skladu sa rezultatima za optimalna vremena umrežavanja t_{c90} . Pri umrežavanju sa sumporom, sredstva za umrežavanje migriraju u NBR fazu, rezultat toga je povećanje koncentracije sumpora i ubrzivača u njoj, što smanjuje vrednost za t_{c90} . Brzina procesa umrežavanja (CRI–cure rate index) sa povećanjem sadržaja EPDM kaučuka opada.

Mehanička svojstva umreženog materijala na bazi EPDM/NBR smeša prikazana su u tabeli 3.

Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša, vrednosti za prekidnu čvrstoću opadaju sa povećanjem

vanjem sadržaja EPDM kaučuka i približne su vrednostima za umrežene materijale na bazi EPDM kaučuka. Poboljšavanje određenih mehaničkih karakteristika kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeše, gde je sadržaj EPDM/NBR 20/80, objašnjava se pojavom da kaučuci formiraju hemijske veze između nastalih faza. Pored sulfidnih veza stvaraju se ugljenik–ugljenik veze između lanaca EPDM i NBR kaučuka, odnosno dolazi do kumrežavanja na granici faza ta dva kaučuka.

Povećanje modula 200% i 300% sa istovremenim smanjenjem zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja, sa povećanjem udela EPDM kaučuka u umreženom materijalu, može se dovesti u vezu sa stepenom umreženosti samog materijala. Naime, sa malom gustinom umreženja, koncentracija čvorova mora biti jedan na 200–300 jedinica osnovnog lanca ali i veći stepeni umreženosti još uvek daju elastične mreže, a samim tim i veće module i manji stepen istezanja [3]. Veći problem nastaje oko pitanja prostornog rasporeda čvorova mreže. Najpoželjnije je da postoji homogenost umreženja odnosno da ne postoje oblasti sa domenima male ili velike gustine umreženja. Nastali čvorovi predstavljaju tačke grananja mreže u kojima se spajaju poprečne veze sa lancima kaučuka. Hemijski karakter spajajućih tačaka može biti veoma različit što u stvari zavisi od primenjenog sistema za umrežavanje. Primenom ubrzivača TMTD pri umrežavanju dolazi do smanjenja polisulfidnih veza u materijalu na račun mono- i disulfidnih veza i nastali reverzibilni čvorovi u mreži obezbeđuju izjednačavanje napona čak i ako postoje mesta u uzorku koja su previše umrežena.

Tabela 2. Karakteristike procesa umrežavanja sistema na bazi EPDM/NBR smeša sa SIL-1

Table 2. Characteristics of the crosslinking of a system based on EPDM/NBR rubber blends with SIL-1

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	t_{s2} (s)	t_{c90} (s)	CRI (s^{-1})
1	0/100	50	240	288	2,1
2	20/80	50	156	204	2,1
3	40/60	50	144	181	2,7
4	50/50	50	132	174	2,4
5	60/40	50	126	172	2,2
6	80/20	50	96	456	0,3
7	100/0	50	96	1212	0,1

Tabela 3. Mehanička svojstva umreženog materijala na bazi EPDM/NBR smeša i SIL-1

Table 3. The mechanical properties of a cross linked material based on EPDM/NBR rubber blends with SIL-1

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Modul 200% (MPa)	Modul 300% (MPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh [°] A)	Odbojna elastičnost (%)	Habanje (mm^3)
1	0/100	50	1,96	2,35	16,2	940	75	27	162
2	20/80	50	2,11	3,43	11,1	850	71	24	184
3	40/60	50	2,65	3,53	7,88	680	73	31	226
4	50/50	50	2,94	3,92	5,70	510	74	34	328
5	60/40	50	3,34	3,83	4,02	305	75	37	367
6	80/20	50	2,84	2,84	2,84	150	75	41	235
7	100/0	50	1,86	1,96	3,04	850	74	26	265

Tabela 4. Mehanička svojstva umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša nakon procesa starenja
Table 4. The mechanical properties of crosslinked materials based on EPDM/NBR rubber blends with SIL-1 after aging

Broj uzorka	EPDM/NBR (phr)	SIL-1 (phr)	Prekidna čvrstoća (%)	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Sh [°] A)
1	0/100	50	+9	-12	+4
2	20/80	50	+23,7	-18,8	+6
3	40/60	50	+5,7	-42,6	+4
4	50/50	50	+3,2	-53,0	+3
5	60/40	50	+17	-47,5	+2
6	80/20	50	+45	-26,7	+1
7	100/0	50	+66	-30,6	0

Nakon starenja od 50 h na 373K izvršeno je merenje mehaničkih osobina umreženih materijala. Rezultati su izraženi u procentima u odnosu na vrednosti merenih veličina pre procesa starenja i prikazani u tabeli 4. Promena vrednosti za tvrdoću je data u Shoreovim jedinicama.

Na osnovu rezultata iz tabele 4 očigledno je da nakon procesa starenja vrednosti za prekidnu čvrstoću rastu. Ovo se objašnjava dodatnim umrežavanjem kaučuka sa neizreagovanim sumporom u smeši i smanjenjem gustine polisulfidnih veza u umreženom materijalu. U procesu starenja tvrdoća ispitivanih uzoraka raste osim kod uzorka 7 koji je na bazi samo EPDM kaučuka, za razliku od vrednosti prekidnog izduženja koje se smanjuju.

Kod umreženih materijala na bazi EPDM/NBR smeša kod kojih je menjan sadržaj kaučuka, najmanju promenu posle starenja pokazuje uzorak 4 kod koga je odnos sadržaja EPDM/NBR jednak 50/50 i koji sadrži 50 masenih delova SIL-1. Promena tvrdoće kod svih uzoraka je mala i kreće se u granicama od 0 do 6.

SUMMARY

THE CROSSLINKING OF EPDM AND NBR RUBBER

(Scientific paper)

Suzana Samaržija Jovanović, Vojislav Jovanović
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Priština,
Kosovska Mitrovica, Serbia and Montenegro

In the process of macromolecule crosslinking, the choice of type and quantity of the components and the experimental conditions are important to obtain the new crosslinked materials with better mechanical and chemical characteristics. The crosslinking method depends on the rubber type and structure. Intermolecular crosslinking results in the formation of elastomer network. The basis of the crosslinking process, between ethylene propylene diene rubber (EPDM) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR), is a chemical reaction. Fillers and other additives are present in different mass ratios in the material. The exploitation properties of the crosslinked materials depend on the quantity of additive in the crosslinked systems.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata može se zaključiti sledeće:

1. Sa povećavanjem udela EPDM kaučuka u umreženom materijalu, na bazi dve vrste kaučuka, vrednosti za početak umrežavanja (t_{s2}) i optimalno vreme umrežavanja (t_{c90}) opadaju;

2. Vrednosti za module 200% i 300%, sa povećavanjem udela EPDM kaučuka u umreženom materijalu, rastu i to isto važi za tvrdoću i za odbojnu elastičnost. Nasuprot tome vrednosti za prekidnu čvrstoću i prekidno izduženje opadaju. Uzorak 2 kod koga je odnos EPDM/NBR = 20/80 pokazuje vrednosti za mehanička svojstva koje su vrlo bliske sa vrednostima koje pokazuje uzorak koji je na bazi samo EPDM kaučuka.

3. Materijal kod koga je odnos EPDM/NBR=50/50 (uzorak 4) pokazuje najveću otpornost prema starenju u toplom vazduhu.

LITERATURA

- [1] Z. Šušterič, Fizikalne metode u gumarstvu, DPG, Zagreb, (1988) str. 2
- [2] J. Budinski-Simendić, Pneumatici, **50** (2000)
- [3] J.B. Simendić, M. Plavšić, Svet Polimera, **5** (2000)
- [4] A.I. Lukomskaya, P.F. Kepersha, Teploviye osnovu vulkanizaciji rezinovyh izdelii, Khimiya, Moskva, (1972) str. 216, 247
- [5] S. Samaržija, Magistarska teza, Filozofski fakultet, Univerzitet u Nišu, (1992)
- [6] S. Samaržija-Jovanović, Doktorska disertacija, Kosovska Mitrovica, Univerzitet u Prištini, 2002
- [7] A. Whelan, K.S. Lee, Developments in Rubber Technology, vol. 1., Applied Science Publisher, London, **105** (1979)
- [8] R. Popović, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, Univerzitet u Beogradu, 1995
- [9] K. Hashimoto, J. Soc. Rub. Japan, **43** (1970) 652
- [10] H.H. Bertram, Novi trendovi razvoja NBR, Tehnička dokumentacija firme Bayer Nemačka.
- [11] Z. Šušterič, Polimeri, **10** (1989) 268-274

Key words: Crosslinking • Chemical reaction • Filler • Ethylene-propylene-diene rubber • Acrylonitrile-butadiene rubber •

Ključne reči: Umrežavanje • Hemijska reakcija • Punilo • Etilen-propilen-dienski kaučuk • Akriilonitril-butadienski kaučuk •