

KAUCZUKI.

(Prof. dr Stanisław Kiełbasiński)

Kauczuk naturalny. Głównym źródłem kauczuku, otrzymywanego z soku mlecznego niektórych roślin, tzw. lateksu są plantacje *Hevea brasiliensis*, europejczyków oraz tuziemców, w południowo-wschodniej Azji (Archipelag Malajski, Ceylon), w strefie podzwrotnikowej. Szeroko zakrojone próby plantacyjne innych roślin kauczukodajnych na terenach Z. S. R. R. wykazały możliwość hodowli ich i wytwarzania kauczuku naturalnego w klimacie umiarkowanym. Światowa produkcja plantacyjnego kauczuku przekroczyła już przed 1939 rokiem 1 milion ton. Na rynku światowym są głównie 2 odmiany handlowe: biała krepa (pale crêpe) i niższy gatunek, krepa brunatna (brown crêpe), oraz smoked sheets. W ostatnich dziesiątkach lat zaczęto stosować do fabrykacji wyrobów gumowych sam lateks tejże *Hevea brasiliensis*. Liczne zalety tej nowej metody fabrykacji sprawiły, że zapotrzebowanie kauczuku w formie lateksu stało się wzmagająco, osiągając obecnie już 30 tysięcy ton rocznie.

Tworzywem z którego wyrabia się przedmioty użytkowe, tzw. gumowe, staje się kauczuk dopiero poprzez wulkanizację, tj. ogrzewanie kauczuku z siarką. Własności tego tworzywa w dużej mierze zależne są od domieszek, jakie daje się do kauczuku wraz z siarką przy wulkanizacji; można też słusznie powiedzieć, że nie wysoka zawartość samego kauczuku decyduje o odpowiedniej wartości gumowego materiału, ale właściwy zespół jakościowy i ilościowy niezbędnych domieszek, jakimi są: środki wulkanizacyjne, antyutleniające, zmiękczacze, barwniki i napełniacze. Niektóre z tych domieszek stanowią już same całkiem poważne przedmioty odrębnych produkcji, jak siarka, sadze, przyśpieszacze, regenerat kauczukowy. Zużycie sadzy i regeneratu w przemyśle gumowym wynosi kilkaset tysięcy ton rocznie.

Najważniejszą domieszką jest siarka, jako składnik niezbędny dla wulkanizacji. Bardzo ważnym dodatkiem pomocniczym są przyśpieszacze wulkanizacji, gdyż w znacznym stopniu wpływają również na jakość wulkanizatu. Są to dawniej używane: tlenek ołowiu i tlenek cynku, a w szczególności znacznie aktywniejsze przyśpieszacze organiczne.

Z punktu widzenia aktywności tych ostatnich w zastosowaniu praktycznym, rozróżniamy:

- a) przyśpieszacze powolnego działania, jakimi są pochodne tiomocznika i guanidyny, np. tiokarbonylid, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$, trójfenylogaudina, $(C_6H_5)_2.N:C(NH).NH.C_6H_5$. Wulkanizacja — 90 do 120 minut w temp. 142°.
- b) przyśpieszacze średnie — aldehydo-amoniak $(C_2H_7ON)_3$ sześciometyleno-czteroaamina $[(CH_2)_6N_4]$. Wulkanizacja — 60 do 90 minut w temp. 142°.

- c) przyspieszacze szybkie — dwusiarczek czterometylooturamu $(\text{CH}_3)_2:\text{N}:\text{CS}:\text{S}:\text{S}:\text{C}:\text{N}:(\text{CH}_3)_2$. Wulkanizacja — 20 do 40 minut w temp. 100—140°.
- d) „ultraprzyspieszacze“, pochodne dwutiokarbaminianów, np. fenyloetylo-dwutio-karbaminianu cynku $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}:\text{CS}:\text{S}]_2$ Zn. Wulkanizacja — kilka minut poniżej 100°, lub kilkadziesiąt minut w temperaturze pokojowej.

Działanie organicznych przyspieszaczy zostaje wzmożone przez dodatek „aktywatorów“, jakim jest, np. tlenek cynku, ZnO .

Dodatek przyspieszaczy (w ilości 0,5 do 2,0%), jak widać z powyższego zestawienia, pozwolił na obniżenie temperatury i skrócenie czasu wulkanizacji. W takich warunkach cząsteczki kauczuku ulegają w mniejszym stopniu rozkładowi (depolimeryzacji), co z kolei dodatnio wpływa na własności mechaniczne wulkanizatu. Poza tym, dzięki przyspieszaczom umożliwiające zostało racjonalniejsze dawkowanie siarki w procesie wulkanizacji, zwłaszcza unikanie jej nadmiaru.

Większa zawartość siarki w zwulkanizowanym kauczuku prowadzi do szybszego starzenia się wulkanizatu. Zjawisko to polega na tym, że zwulkanizowany kauczuk z biegiem czasu psuje się, mianowicie albo mięknie, staje się lepkiem, kleistym, albo też twardnieje, stając się kruchym. Jednocześnie w znacznym stopniu zmniejszają się jego wytrzymałość na rozerwanie i rozciągliwość. Starzenie się jest wynikiem utleniania przez tlen powietrza przy współudziale światła słonecznego, a niekiedy nieznacznych ilości niektórych metali (Cu, Mn). Środkami przeciwdziałającymi utlenianiu wulkanizatu są tzw. „antyutleniające“; do liczby bardziej znanych należą: aldolo- α -naftyloamina i fenylo- β -naftyloamina, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}:\text{C}_6\text{H}_5$ (Age-Rite). Antyutleniające zwiększają trwałość wulkanizatu w czasie.

Zmiękczaczymi są rozmaite ciała ciekłe lub plastyczne, które zmiękczają kauczuk lub gotowe mieszanki, ułatwiając tym sposobem przeróbkę, lub też nadając miękkość gotowym wyrobom. Należą tu rozmaite oleje (mineralne, rycynowy itp.), tłuszcze, woski, parafina, a także regenerat i faktysa, o których będzie mowa dalej.

Jako barwniki w rachubę wchodzi: biel cynkowa i litopon (białe), sadze olejowe (czarne), tlenki żelaza (czerwone), jak również pigmenty organiczne.

Napełniaczami są rozmaite ciała mineralne, pod postacią subtelnych, suchych proszków, nie zawierających kwasów, np. szpat ciężki, kreda, talk, kaolin. Wymienione napełniacze należą do grupy obojętnych (obniżają jednak w większym lub mniejszym stopniu własności mechaniczne wulkanizatu). Inne natomiast napełniacze, którym nadano nazwę aktywnych,

powodują wzrost własności mechanicznych. Takimi są np. ZnO, MgO, niektóre gatunki glin koloidowych. Na czoło napelnaczy aktywnych wysunęły się w ostatnich dziesiątkach lat przede wszystkim jako czynnik wyjątkowo wzmacniająca gumę. W handlu znajduje się dużo ich gatunków różniących się aktywnością, której pewnym wskaźnikiem jest stopień rozdrobnienia. Ta różnorodność gatunków uzależniona jest od sposobu wytwarzania, od surowców wyjściowych (gaz ziemny, oleje, acetylen)*.

Stara, zużyta guma, a więc zniszczone opony, węże gumowe, obuwie itd. stanowią wyjściowy materiał dla wytwarzania regeneratu kauczukowego. Regenerat stał się z czasem b. ważnym i wartościowym dodatkiem przy przeróbce kauczuku. Stosownie użyty jest on nie tylko namiastką częściową surowego kauczuku, ale i cennym materiałem pomocniczym, gdyż ułatwia samą przeróbkę kauczuku, nie obniżając zbyt jego własności.

Do ważniejszych domieszek należą również faktysy, wytwarzane działaniem siarki wzgl. chlorku siarki na oleje rzepakowy, lniany i inne. Faktysy również ułatwiają przeróbkę kauczuku, zmiękczając mieszanki i nadając przedmiotom gumowym ładną, gładką powierzchnię o jedwabistym dotyku.

Wulkanizacja kauczuku prowadzi do 2-ech odmiennych tworzyw: są nimi guma miękka — tworzywo rozciągliwe, elastyczne, oraz guma twarda, albo ebonit. Zasadnicza różnica w ich przygotowaniu, to wulkanizacja mieszanki z mniejszą ilością siarki, 1—4% dla gumy miękkiej, zaś z większą bo 25—50% siarki, dla ebonitu.

Dotychczasowe badania wykazały, że kauczuk naturalny jest polimerem długocząściowym $(-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_x$ węglowodoru nienasyconego, izoprenu $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Podobnego składu, jeśli chodzi o monomer izoprenowy, ale innej izomerycznej budowy polimeru są gutaperka oraz balata.

Sok mleczny gutaperki tężeje prawie natychmiast po wydzieleniu się z rośliny, tworząc gąbczastą masę. Gutaperkę można wulkanizować, podobnie jak kauczuk, na ogół jednak nie stosuje się wulkanizacji, która jest dla praktycznej przeróbki zbyt trudna, gutaperka bowiem mięknie w gorącej wodzie i można jej wtedy nadać odpowiednią formę, którą przedmiot wykonany zachowuje już po stwardnieniu przez schłodzenie. Gutaperka stosuje się głównie w celach izolacyjnych do kabli oraz w praktyce dentystrycznej.

Balata jest naturalną namiastką gutaperki. Otrzymuje się z soku mlecznego drzewa balata. Główne zastosowanie techniczne znajduje przy fabrykacji pasów transmisyjnych i transportowych.

*) por. artykuł o sadzy w części C Działu Technologicznego.

Kauczuki syntetyczne i sztuczne.

Kauczukami syntetycznymi nazywane są polimery węglowodorów nienasyconych o sprzężonych podwójnych wiązaniach, podobnie jak monomer K. naturalnego izopren; na ogół są to związki o szkieletcie węglowym łańcucha głównego $C = C - C = C$

a więc butadien $CH_2 = CH - CH = CH_2$

metylobutadien $CH_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$

dwumetylobutadien $CH_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$

oraz pochodne tych węglowodorów, z których znany jest przede wszystkim 2-chlorobutadien $CH_2 = \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$, tzw. chloropren. Monomery te poli-

meryzują, tworząc ciała mniej lub więcej podobne do K. naturalnego. Budowa tych polimeryzatów różni się od budowy polimeru izoprenu, jaki się znajduje w K. naturalnym, a który jest tworem wielkocząsteczkowym, nitkowym. Polimeryzacja syntetyczna np. przy udziale metal. sodu daje powiązanie wyjściowych monomerów usieciowane, dlatego we własnościach swych fizycznych polimeryzaty te nie zupełnie odpowiadają K. naturalnemu.

Polimery butadienu mają obecnie największe znaczenie praktyczne. W Polsce produkowany był przed wojną Ker — polimeryzat butadienu metodą sodową. W Rosji Sowieckiej produkuje się na wielką skalę K. butadienowy, wytwarzany z alkoholu etylowego, albo z odpowiednich frakcji ropy naftowej. Polimeryzacja prowadzona jest za pomocą sodu metalicznego. Produkowane kauczuki znane są pod nazwą SKA (z ropy naftowej) i SKB (z alkoholu). W Niemczech wytwarzano butadien, wychodząc z acetyleny. Przez polimeryzację za pomocą sodu otrzymywano kauczuki Buna 85, Buna 115 (cyfry oznaczają stopień polimeryzacji); otrzymywany poza tym Buna 32 używany jest jako zmiękcacz dla twardszych kauczków.

Wymienione polimeryzaty: polski Ker, rosyjskie SK i niemieckie Buny cyfrowe, wytwarzane za pomocą sodu met., odznaczają się po wulkanizacji większą odpornością na starzenie, większą odpornością na gorąco i na działanie chemikali; wytrzymałość na rozerwanie jest jednak znacznie niższa, niż u K. naturalnego, wybitnie się natomiast zwiększa przy zastosowaniu do mieszanek sadzy aktywnej.

Przez łączną polimeryzację butadienu ze styrenem w wodnej emulsji otrzymywano w Niemczech produkt Buna S, a z nitylem kwasu akrylowego — Buna N, albo Perbunan.

Buna S jest trudniejszy do przeróbki technicznej, niż Buny cyfrowe, ale z odpowiednich mieszanek, szczególnie przy zastosowaniu sadzy, daje bardzo mocne wulkanizaty, nie ustępujące gumie z K. naturalnego; do tego dochodzą duża wytrzymałość na gorąco, oraz odporność na ścieranie i na działanie chemikali. Stosuje się w dużych ilościach do fabrykacji opon samochodowych. Odmiana Buna SS — jest to polimeryzat mieszany z większą ilością styrenu, niż Buna S. Produkt ten jest łatwiejszy w przeróbce technicznej, ale stosowany raczej do fabrykacji przedmiotów, dla których nie wymaga się najwyższej mocy i wytrzymałości na zmiany temperatury.

Buna N, albo Perbunan — polimeryzat mieszany butadienu z nitylem kwasu akrylowego — odznacza się wysoką odpornością wobec benzyn i olejów. W przeróbce technicznej nie jest łatwy, niezbędny jest tutaj dodatek zmiękczaczy. Wulkanizaty Perbunanu bardzo mało pęcznieją w benzynie i nafcie. Pęcznieją natomiast w benzolach oraz w chlorowanych węglowodorach, jak chloroform, tri i inne. Nadają się dobrze do wyrobów węży gumowych, uszczelki itp.

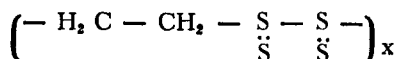
Lateks naturalny ma w obydwu odmianach Bun literowych swe odpowiedniki, mianowicie: Igetex S oraz Perbunan SP. Są to 30% dyspersje wodne Buny S i Perbunanu.

Buna S i Perbunan produkowane są również w USA. Tamże produkowane są od czasów wojny jeszcze inne kopolimery butadienu, jak „Hycar OR“ i „Chemigum“, — są to produkty zbliżone do Perbunanu, — i wreszcie „Kauczuk Butyl“ — również kopolimer, głównie izobutyleny z niewielką ilością butadienu lub izoprenu; w swojej budowie zawierają one jeszcze podwójne wiązania i dają się wulkanizować, podobnie do kauczuku naturalnego. Wszystkie te kopolimery są to już tylko kombinacyjne połączenia K. syntetycznych, tj. polimeryzatów dwuolefinowych z wielko-cząsteczkowymi polimerami, które należą do mas plastycznych. Zaliczyć też je wypada raczej do kauczuków sztucznych.

Metylokauczuk — polimeryzat dwumetylobutadienu — ma już tylko znaczenie historyczne, jako niemiecki kauczuk wojenny z czasów pierwszej wojny światowej.

Duże znaczenie osiągnął amerykański Neopren — polimer 2-chlorobutadienu, czyli chloroprenu, wytwarzanego z acetyleny. Elastyczny, odporny na ścieranie, odporny na działanie olejów, nieprzepuszczalny dla gazów. Może się wulkanizować już przez samo ogrzewanie, ale znacznie szybciej i doskonalej przechodzi wulkanizacja przez domieszkę tlenku cynku i magnezji, siarka natomiast nie jest konieczna. Kauczuk ten produkowany jest również w Rosji pod nazwą „Sowpren“.

Zupełnie odmienny typ „kuczuku“ stanowią tzw. „Tioplasty“. Są to związki wielkocząsteczkowe, wytworzone przez polikondensację dwuchlorowanych węglowodorów z polisiarczkami alkaliów, a przede wszystkim pierwszy wytworzony w USA, najbardziej znany Tiokol A z dwuchloroetanu $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ i czterosiarczku sodowego Na_2S_4



Związek ten produkowany jest również w fabryce Silesia w Żarowie (D. Śl.). W Niemczech przez I. G. produkowany był Perduren w różnych modyfikacjach.

Tiokole odznaczają się wyjątkową odpornością chemiczną. Kwasy nie działają na nie, z wyjątkiem utleniających, jak kwas azotowy, chromowy. Nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, olejach, smarach. Wytrzymałość na rozerwanie, wydłużenie, elastyczność, są znacznie niższe od K. naturalnego. Przez ogrzewanie z domieszką tlenku cynku w tiokolu zachodzą pewne przemiany na podobieństwo wulkanizacji w K. naturalnym. Tiokol znajduje zastosowanie do wyrobu węży „gumowych“ dla olejów, smarów, benzyn, do pokrywania fartuchów roboczych, odpornych na chemikalia, do uszczelki, korków itp. Wadą tiokolu jest niewielka wytrzymałość na gorąco (do + 70°) oraz przykry zapach, co w dużym stopniu ogranicza szersze jego zastosowanie.

Badanie surowego K. naturalnego polega na oznaczeniach wilgotności, żywic, białkowych substancji popiołu oraz mechanicznych zanieczyszczeń. Oznaczenie popiołu jest szczególnie ważne ze względu na możliwą zawartość szkodliwych dla K. ciał, jak Cu, Mn, Fe. Zawartość białka otrzymuje się z oznaczenia azotu według Kjeldahl'a. Żyvice oznacza się przez ekstrakcję acetonem.

Przy badaniu wulkanizatów ważne jest oznaczenie siarki wolnej i siarki związanej, orientujące o stopniu wulkanizacji. Oznaczenie siarki przeprowadza się przez utlenienie kw. azotowym dymiącym, albo metodą bromową. Z biegiem pełnej analizy zaleca się zapoznać w specjalnych podręcznikach (Barron, Memmler).

Domieszki w surowym kuczuku (Hevea) w procentach.

	Wilgotność	Popiół	Białka	Rozpuszczalne w acetonie
Plantacyjna krepka	0,60	0,35	2,82	2,9
„ smoked sheets	0,45	0,40	2,82	2,9
Fine hard Para		0,3	2,3	3,0

Niektóre własności wulkanizatów.

	Wy- trzyma- łość na roze- rwanie	Wydłu- żenie w %	Moduł przy 300% wydłuż.	Twar- dość wg Shore	Stała die- lektr.
Kauczuk plantacyjny	260	600	70	65	2,7
Perbunan	300	600	90	70	15—20
Buna S.	250	650	80	65	2,9
Ker' Buna 115	200	600—700	55	60	2,9
Tiokol A	50	200	—	85	—
Perduien	50—80	150	—	75—80	—

Bibliografia.

- H. Barron *Modern Rubber Chemistry*, 1937.
- E. A. Hauser, *Handbuch der gesamten Kautschuktechnologie*, 1934.
- P. Kluckow, *Verarbeitung von Kautschuk*, 1941.
- R. H. Simonds, M. H. Bigelow, *The new Plastics*, 1945.
- Miesięcznik „Kautschuk“, Berlin SW 68.