

Tablica 8

PROIZVODNJA GLAVNIH PRERADEVINA KATRANA KAMENOG UGLJENA SREDINOM ŠEZDESETIH GODINA U PRIVREDNO NAJRAZVIJENIJIM ZEMLJAMA (kt)

Zemlja	Smola	Naftalen	Benzenski ugljikovodici*	Mono-hidroksibenzen*	Krezoli*
SAD	1816	239	308	18	69
SSSR	1200	557	314	13	329
V. Britanija	470	83	200	19	66
SR Njemačka	972	165	437	14	26
Japan	602	81	337	4	9
Francuska	250	58	127	3	5
Belgija	100	20			
Italija	85	12			
Holandija	80	10			
<i>Ukupno</i>	5575	1225	1723	71	504

\*Zajedno s produktima rekuperiranim iz plinova od koksiranja

Industrija švelovanja katrana mrkog ugljena i prerađbe njegovih proizvoda počela se naglo razvijati tridesetih godina i dostigla je vrhunac 1943. u Njemačkoj, a u manjoj mjeri u nekim drugim zemljama koje se tada, zbog ratnih prilika, također nisu mogle normalno snabdijevati naftom. U to doba Njemačka je pokrivala više od 60% svoje potrošnje motorskih goriva i maziva proizvodima prerađbe ugljena, najviše mrkog (blizu 20% samo izravnim proizvodima destilacije katrana i više od 40% drugim proizvodima prerađbe katrana i izravno ugljena, najviše hidrogenacijom).

Kao proces, kojim se kao glavni proizvodi dobivaju sirovine za tekuća motorska i energetska goriva te čvrsti alifatski ugljikovodici, švelovanje mrkog ugljena ne može biti rentabilno u današnjim normalnim uvjetima opskrbljivanja naftom. Zbog toga je značenje švelovanja katrana mrkog ugljena veoma opalo odmah poslije rata, a tokom pedesetih godina manje-više sva je industrija, koja se time bavila, obustavila proizvodnju, pa ni prerađba katrana mrkog ugljena danas nema tehničko značenje. U skoroj budućnosti očekuje se da će se iscrpiti prirodni izvor nafta, pa su perspektive prerađbe katrana mrkog ugljena u revitalizaciji švelovanja mrkog ugljena.

U Jugoslaviji se katran uglavnom proizvodi pri koksiranju ugljena u koksno-kemijskom kombinatu u Lukavcu i metalurskom kombinatu u Zenici. Svraha je koksiranja u Zenici islučivo proizvodnja metalurškog koksa za potrebe željezare kombinata, pa se pri tom dobiveni katran troši kao gorivo u kombinatu. Proizvodnja je katrana u Lukavcu od 10kt u 1953. narasla na 40kt u 1976. Te iste godine destilacijom je katrana u Lukavcu proizvedeno 20kt smole za elektrode, 12t sirovog naftalena i, zajedno s rekuperiranim iz koksног plina, 6kt sirovog benzena. Osim toga, u Lukavcu se prerađbom katrana dobiva i nešto sirovog antracena i ulja za impregnaciju.

Uskoro će se jugoslavenska proizvodnja katrana i njegovih prerađevina povećati gradnjom novih kapaciteta kombinata u Lukavcu i nove koksare u Bakru, i, što se očekuje, prerađbom katrana koji se sada troši kao gorivo u Zenici.

LIT.: B. Riediger, Brennstoffe-Kraftstoffe-Schmierstoffe. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — H. J. L. Winkler, Der Steinkohlenteer und seine Verarbeitung. Verlag Glückauf G. M. B. H., Essen 1951. — A. Lissner, A. Thau, Die Chemie der Braunkohle. VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle 1953. — A. Rieche, Grundriss der technischen organischen Chemie. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1956. — K. Wimmer, L. Küchler, Chemische Technologie. Carl Hauser Verlag, München 1959. — H. G. Franck, G. Collin, Steinkohlenteer-Chemie, Technologie und Verwendung. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.

L. Friedman

**KAUČUK I GUMA.** Kaučuk je prirodna ili sintetska makromolekulska tvar, koja se kemijskim reakcijama prevodi u umreženu strukturu dajući proizvod nazvan guma ili elastomer. Guma je izvanredno žilav materijal koji se u širokom temperaturnom području može reverzibilno elastično deformirati. Za razliku od drugih krutih materijala, kao što su metali, kojima

reverzibilna istezljivost iznosi samo do 1%, tipična guma podnosi reverzibilnu istezljivost pet do deset puta svoje prvobitne duljine. Za istezanje čelične žice od 1% potrebna je sila  $10^5$  puta veća od sile potrebne za isto istezanje gumenog uzorka. Moćnost elastične deformacije usko je povezana s promjenom molekulske oblike, a time i entropije sustava, pa je velika elastičnost svojstvena samo makromolekulskim sustavima. Brojni polimerni materijali pokazuju svojstva elastomera. Međutim, za praktičnu primjenu služe samo oni kojima je temperatura ostakljenja niža od  $-20^{\circ}\text{C}$ , što im omogućuje fleksibilno ponašanje na temperaturama na kojima se primjenjuju. Temperatura ostakljenja karakteristična je veličina elastomera. To je prijelazna temperatura na kojoj dijelovi makromolekula postaju dovoljno pokretljivi, pa tvar prelazi iz plastičnog u elastično stanje.

Nepolarne polimerne molekule vrlo su fleksibilne i zato se lako gibaju njihovi segmenti i na niskim temperaturama. Takav je npr. prirodni kaučuk, koji ima temperaturu ostakljenja  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Fleksibilnost makromolekularnog sustava povećava se međusobnim povezivanjem makromolekula uz nastajanje umreženih struktura. Na taj način molekule rastezanjem poprimaju izdužene oblike (konformacije), a nakon prestanka djelovanja sile ponovno zauzimaju statističku orientaciju uvjetovanu termičkim gibanjima. Međumolekularna povezanost ujedno sprečava klizanje jedne molekule uz drugu. U gumarskoj industriji taj se proces međusobnog povezivanja molekula naziva *vulkanizacija* i obično se provodi dodatkom sumpora ili njegovih spojeva. Fizička svojstva vulkaniziranog kaučuka ovise o gustoći umreženja. Ako je ona mala (5 dijelova sumpora na 100 dijelova kaučuka), dobiva se guma velike elastičnosti. Međutim, ako je gustoća umreženja vrlo velika (oko 50 dijelova sumpora), nastaje tvrd, neelastičan materijal, zvan ebonit.

Kaučuk i guma sastavni su dijelovi industrijske epohe već oko 150 godina. Današnja civilizacija nezamisliva je bez tih materijala. Njihova je potrošnja postala jedno od mjerila industrijske razvijenosti, jer se oni nalaze u većini potrošnih dobara, od prijeko potrebnih automobilskih guma, transportnih traka, cjevovoda, dijelova strojeva i uređaja do odjevnih predmeta i igračaka. Kao sirovina do prvoga svjetskog rata upotrebljavao je isključivo prirodni kaučuk dobio iz prašuma Južne Amerike, a nakon 1870. skoro jedino s plantaža Dakog istoka.

Prvu vijest o kaučuku donio je u Evropu Kristof Kolumbo 1496. godine nakon svog drugog putovanja, kada je opisao igre urođenika Haitija lopticama dobivenim iz soka drveta zvanog cau-uchu (drvo koje plače). Mnogo godina kasnije Charles de la Condamine, poslan od Francuske akademije, istražio je područja Amazone i Perua i 1736. godine donio uzorke prirodnog kaučuka. Njegovu primjenu podrobnije je ispitao F. Fresneau i načinio mnogo predmeta direktno od soka. Krajem XVIII stoljeća, 1791. godine, Francuz Fourcroy došao je do važnog otkrića stabilizacije soka kaučukovca dodatkom male količine amonijaka. Taj se postupak upotrebljava i danas. Primjena prirodnog kaučuka, posebno u tekstilnoj industriji, naglo je porasla nakon otkrića Škotlandjanina Ch. MacIntosha da se kaučuk dobro otapa destilacijskim ostacima pri dobivanju rasvjetnog plina. On je 1823. godine patentirao postupak za izradbu nepromočivog kišnog ogrtča, koji se sastojao od slojeva tkanine i kaučuka.

Veliki nedostatak, koji nije dopuštao širu primjenu kaučuka, bila je njegova osjetljivost prema temperaturnim promjenama. Na povišenim temperaturama postajao je ljepljiv i zatim viskozan, a na niskim, u zimskim uvjetima, tvrd i lomljiv. Taj nedostatak uklonjen je važnim otkrićem procesa vulkanizacije Amerikanca Ch. Goodyeara 1839. godine, kad je zagrijavanjem kaučuka s nekoliko postotaka sumpora dobio elastičan proizvod, gumu. Engleski kemičar A. Parkins proveo je 1846. godine vulkanizaciju u hladnom pomoću sumpor(II)-klorida, a oba navedena postupka i danas su osnovni procesi vulkanizacije. Navedeno otkriće omogućila su primjenu kaučuka za izradbu kotača vozila, pogotovo kada je 1888. godine J. B. Dunlop primijenio otkriće R. W. Thomsona i započeo proizvodnju pneumatika, što je doveo do upravo revolucionarnog razvoja transporta, a time i potrošnje kaučuka i gume.

Znanstvenici su godinama pokušavali naći zamjenu za prirodni kaučuk. Potrebe razvijenih zemalja da budu neovisne o uvozu i o inače nestabilnom tržištu kaučuka, te tehnički zahtjevi za materijalima koji bi bili postojaniji prema utjecaju kemijskih agensa i superiorniji u drugim svojstvima, dali su poticaj tim istraživanjima. Engleski kemičar G. Williams još je 1860. godine otkrio da iz tekućeg produkta suhe destilacije prirodnog kaučuka nastaje spužvasta elastična masa. Direktnu sintezu izoprena proveo je Englez W. H. Perkins 1909. godine iz amilnog alkohola kao ishodne sirovine. Iste se godine u Njemačkoj započelo s malom proizvodnjom poliizoprena. Budući da rezultati nisu bili zadovoljavajući, eksperimenti su nastavljeni s 2,3-dimetilbutadienom. Dobiveni poli-2,3-dimetilbutadien, nazvan metilni kaučuk, bio je prvi komercijalni sintetski produkt, kojega je za vrijeme prvoga svjetskog rata u Njemačkoj proizvedeno 2350 t.

U razdoblju između dva svjetska rata riješena su mnoga tehnička pitanja sinteze monomera i polimera. Tako je S. V. Lebedev u SSSR sintetizirao butadien direktno iz etilnog alkohola, a njemački su kemičari izveli njegovu polimerizaciju u prisutnosti natrija i dali mu naziv Buna. I dok je u SSSR do kraja drugoga svjetskog rata polibutadien bio najvažniji sintetski kaučuk, u Njemačkoj je razvijena tehnika polimerizacije u emulziji i dobivanje kopolimera butadiena sa stirenom (Buna S) i u manjim količinama kopolimer butadiena s akrilonitrilom (Buna N).

Razvojem stereospecifičnih polimerizacija uz Ziegler-Nattove katalizatore sintetizirano je mnogo elastičnih materijala s pravilnom strukturu makromolekula, koji se i danas vrlo mnogo primjenjuju.

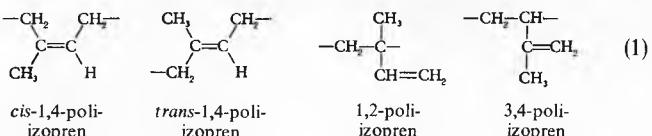
### PRIRODNI KAUČUK

Prirodni je kaučuk proizvod vrsta drveća poznatih pod zajedničkim nazivom kaučukovac (*Hevea*) iz porodice mlječika (*Euphorbiaceae*). Nalazi se u mikroskopskim cjevčicama, koje su raspoređene po cijeloj stabljici, u obliku koloidne vode-ne otopine. Koloidna otopina je bijele, mlječne boje, pa je nazvana *lateks* i sadrži 30...40% suhe supstancije. Poznato je mnogo (oko 200) vrsta kaučukovaca, drveta visine do 20m, s trodijelnim listićima i grozdovima, od kojih je najpoznatije i komercijalno najvažnije *Hevea brasiliensis*, iz kojeg se dobiva više od 95% svjetske proizvodnje prirodnog kaučuka. Drvo potječe iz doline rijeke Amazone, pa je nekad proizvodnja kaučuka bila brazilski monopol. Godine 1876. Englezi su prenijeli sadnice i započeli s plantažnim uzgojem u svojim kolonijama po Dalekom istoku. Kao osnovni činilac dobrog ureda pokazalo se vruće i vlažno podneblje s jednolikim rasporedom oborina, oko 2,5m vodenog stupca godišnje, i s temperaturom od 20...35°C. Najpogodniji je nizak teren do 15-tog stupnja geografske širine, najviše do 300m nadmorske visine. Područja Dalekog istoka i danas su osnovni proizvođači prirodnog kaučuka, a glavni su Malezija (45% od svjetske proizvodnje), Indonezija (26%), Tajland (10%), Šri Lanka, zatim neka područja Afrike i Indija. Veliki napredak s obzirom na količinu i kvalitetu dobivenog lateksa načinjen je cijepljenjem odabranih sadnica, a zatim dodavanjem potrebnih elemenata u obliku umjetnog gnojiva ili stimulatora. Tako je 1940. godine dobiveno prosječno 450 kg kaučuka po hektaru, što je bio oko pet puta veći urod od uroda neselekcioniranih sadnica. Danas se u prosjeku dobiva 2250kg/ha, a na eksperimentalnim parcelama postignut je godišnji prinos i od 6000 kg/ha.

Osim *Hevea brasiliensis*, bilo je pokušaja dobivanja kaučuka uzgojem drugih biljaka koje su prilagođene određenom području. Tako je u SSSR prije drugoga svjetskog rata plantažno uzgojen kok-sagiz (*Taraxacum kok-sagyz*) i tau-sagiz (*Scorzonera tau-sagyz*). U SAD plantažno je uzgajana biljka guayule (*Perthenium argentatum*), koja inače raste u sjevernom Meksiku i jugozapadnom dijelu SAD. Osim malih prinosa lateksa, navedene vrste daju proizvod s vrlo velikim sadržajem smole (18...20%), pa su razvojem sintetskih vrsta kaučuka te kulture napuštene.

Pored kaučuka iz drveta *Hevea brasiliensis*, komercijalno su još jedino interesanti slični proizvodi *gutaperka* i *balata*. Dobivaju se iz celija lateksa hibrida drveća porodice *Sapotaceae*. Danas se gutaperka dobiva isključivo iz lišća hibrida biljke *Palauium* s plantaža Malezije i Istočne Indije, a balata iz biljke *Mimusops globosa* koja uspijeva u Panami i sjevernim dijelovima Južne Amerike.

Osnovni je sastojak prirodnog kaučuka makromolekularna supstancija, koja se sastoji iz izoprenskih molekula koje se ponavljaju, empirijske formule  $(C_5H_8)_n$ , koju je utvrdio još 1826. godine M. Faraday. U svakoj izoprenskoj jedinici prisutna je dvostruka veza, tako da može adirati jedan mol vodika, broma ili klorovodika. C. D. Harries je 1904. priredio ozonid kaučuka, a iz produkata hidrolize izoprena izolirao je levulin-aldehid i levulinsku kiselinsku i tako nedvosmisleno dokazao njegovu strukturu. Prisutnost dvostrukih veza u svakoj izoprenskoj molekuli omogućuje nastajanje sljedećih konfiguracija polimera:



Theorijski sve navedene strukture mogu biti zastupljene u molekulama poliioprena. Prirodni je kaučuk, međutim, u potpunosti *cis*-1,4-poliiopren. Takve se strukture makromolekula koje se sastoje od jedne izomerne vrste nazivaju *stereoregularnim*, a odlikuju se lakom kristalizacijom, što poboljšava druga fizička svojstva. Prirodni kaučuk po vrijednosti vlačne čvrstoće nadmašuje sve sintetizirane materijale, jer se pod utjecajem sile razvlačenja vrlo brzo kristalizira. Tako se npr. na temperaturi od  $-25^{\circ}\text{C}$  prirodni kaučuk u potpunosti kristalizira u vremenu od 6 sati, dok je za sintetizirani *cis*-1,4-poliiopren potrebno oko 50 sati. Osim poliioprena, prirodni kaučuk sadrži 5...8% drugih sastojaka: oko 2,5% proteina, 2,5% tvari topljivih u acetolu, 0,3% pepela, 0,5% vlage i u vrlo malim količinama kalija, magnezija, bakra i željeza. Ti elementi ne smiju biti prisutni u većim količinama od nekoliko dijelova na milijun, jer ubrzavaju proces oksidacije i starenje materijala.

Polimerni ugljikovodik gutaperke i balate također se sastoje od povezanih molekula izoprena, ali je po konfiguraciji *trans*-1,4-poliiopren. Razlike u konfiguraciji molekula uzrokuju bitne razlike u svojstvima. Dok je prirodni kaučuk elastičnih karakteristika, gutaperka i balata su krute tvari koje mekšaju tek na temperaturi višoj od  $80^{\circ}\text{C}$ .

**Dobivanje prirodnog kaučuka.** Mlijecni sok, lateks, dobiva se urezivanjem u koru drva kaučukovca. Kora se urezuje oko metar iznad zemlje do dubine od nekoliko milimetara. Sustav urezivanja ovisi o vrsti i starosti drveta, a obično se napravi kosi urez u obliku slova V ili Y na jednoj trećini ili po čitavom opsegu debla. Lateks lagano istječe iz ureza i skuplja se u objesenu posudicu u koju se prije stavi mala količina natrij-sulfita ili amonijačne vode. Ti dodaci spriječavaju koagulaciju i nastajanje sivog ili crnog obojenja lateksa zbog reakcije enzima i prisutnih fenolnih smola. Lateks se vrlo brzo regenerira, pa se obično svaki drugi dan s ureza skida tanki gornji sloj kako bi se oslobođila svježa površina. Novi urezi prave se ispod starih obično u razmacima od po mjesec dana.

Sastav i količina dobivenog lateksa u prvom redu ovise o tipu drveta, sezoni i uzgoju. Uz 30...36% poliioprena lateks sadrži i 1...2% proteina, 2% drvene smole i 0,3...0,7% pepela, a pH je oko 7. Svieži se lateks sakuplja, prerađuje u sirovi kaučuk ili se koncentririra i takav transportira i upotrebljava. Preradba lateksa započinje odvajanjem mehaničkih nečistoća, kao što su lišće i dijelovi drveta, sijanjem kroz gruba sita, a zatim se lateks razrjeđuje vodom na 10...20% suhe supstancije i koagulira dodatkom kiselina i soli. Manje koncentracije lateksa prije koagulacije daju vrste kaučuka s manje onečišćenja. Koagulacija se obično provodi dodatkom 50 dijelova 1%-tne mravlje kiseline na tisuću dijelova razrijedjenog lateksa, a može se upotrijebiti i octena kiselina ili soli, kao kalij-sulfat ili aluminij-sulfat. Stajanjem se odvaja talog, koji se dalje obrađuje prolazom kroz sustav valjaka, ispire se vodom i zatim izvlači u trake debljine od nekoliko milimetara. Proizvod sadrži oko 4% vlage i suši se u tunelnim sušnicama toplim zrakom od  $40...60^{\circ}\text{C}$  kroz nekoliko dana, kad poprimi žučastu boju. Sirovina se razvrstava prema boji, prema prisutnim nečistoćama i vrijednosti modula elastičnosti prethodno vulkaniziranog uzorka. Osnovne su tri vrste: niskomodulni (crvena oznaka), srednjomodulni (žuta) i visokomodulni kaučuk (plava oznaka). Suvremeniji procesi preradbe lateksa daju proizvod veće čistoće i ujednačenje kvalitete. Koagulacijom u prisutnosti 0,2...0,7% nekompatibilnog ulja dobivaju se čestice veličine riže, koje se zatim lako obrađuju i suše. Usitnjeni proizvod može se dobiti i mehaničkom granulacijom, a suši se u posebnim strojevima.

Bezbojni se produkt dobiva i pomoću dodataka koji spriječavaju da produkt požuti, a ujedno služe i kao antioksidansi. Obično se neposredno prije koagulacije dodaje mala količina natrij-bisulfita (0,5% na suhe supstancije) ili nešto manja količina ksililmerkaptana.

Poseban postupak primjenjuje se za dobivanje bezbojnih vrsta sirovog kaučuka vrlo velike čistoće. Metodom frakcijske precipitacije najprije se octenom kiselinom istaloži oko 10% prisutnog kaučuka, koji ujedno prilikom koagulacije apsorbira i veći dio prisutnih onečišćenja, posebno  $\beta$ -karotene, koji produktu daju žutu boju. Daljim taloženjem dobije se produkt

velike čistoće, a nakon obrade na valjcima suši se na nižim temperaturama.

Lošije vrste kaučuka, obično smeđe boje, dobivaju se pre-radom koagulata nastalog tokom sakupljanja ili transporta lateksa. Količine te vrste iznose oko 30% ukupne proizvodnje i najviše služe za izradbu automobilskih guma. Osušeni sirov kaučuk hidraulički se preša u bale težine do 200kg, zamata u jutene ili papirnate vreće (danas skoro isključivo u vreće od polietilena) i slaže u drvene palete pogodne za transport. Prema specifikacijama koje je izradio Rubber Institute of Malaya (tzv. SMR-standard), proizvod se razvrstava prema sadržaju nečistoća, pepela, dušika, bakra i mangana. Prema tim standardima 1975. godine klasificirano je i prodano oko 50% proizvedenog kaučuka.

Manji dio ukupne proizvodnje sirovog lateksa koncentriira se na 60–70% suhe tvari i tako transportira brodovima. Koncentriра se jednim od tri načina: centrifugiranjem, obiranjem ili uparivanjem. Proces centrifugiranja provodi se u specijalnim separatorima, koji daju koncentracije oko 60% suhe supstance bez obzira na početnu koncentraciju sirovine. Sirovinom se lateksu podesi pH u alkaličnom području, a centrifugiranjem se dobiveni koncentrat stabilizira kako bi se spriječila njegova koagulacija tokom transporta ili skladištenja. Stabilizacija se provodi najčešće uvođenjem plinovitog amonijaka do sadržaja oko 0,5% ili manjim koncentracijama amonijaka uz dodatak borne kiseline, cink-dietilditiokarbamata i sl. Procesom koncentriranja lateksa obiranjem dobiva se čišći proizvod. To se provodi uz dodatak malih količina hidroliziranih koloida kao što su irska mahovina ili smola tragakant, zatim natrij-alginat ili amonij-alginat, koji uzrokuju stvaranje bogatijeg sloja. Koncentrat se kao lakši odvaja prema površini, a nečistoće se odstranjuju s dna separatora.

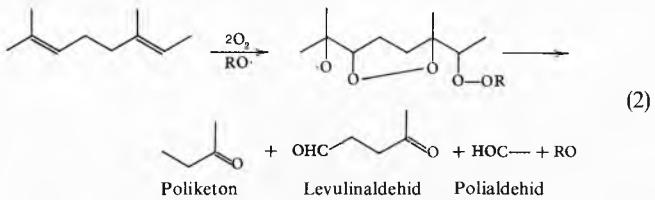
Kvaliteta koncentrata lateksa utvrđena je internacionalnim specifikacijama, koje uz sadržaj kaučuka uključuju mehaničku stabilnost, boju, miris i sadržaj kiselina. Jednoljčnost kvalitete postiže se velikom proizvodnjom, ali i tako da se sirovi lateks i gotovi proizvod homogeniziraju međusobnim miješanjem u velikim sabirnicima. Posebno je važan test mehaničke stabilnosti koji daje sliku ponašanja lateksa tokom transporta i skladištenja. Test se provodi u standardnom uredaju miješanjem lateksa uz 14000 okretaja u minuti i mjerjenjem vremena potrebnog da dođe do koagulacije. Fizička svojstva prirodnog lateksa mnogo nadmašuju svojstva proizvedenih sintetskih lateksa. Tokom pre-radbe ne smanjuje se molekulska masa polimera kao što se redovito događa u preradbi sirovog kaučuka, tako se dobiveni filmovi iz vulkaniziranog lateksa prirodnog kaučuka odlikuju vrlo velikom čvrstoćom na rastezanje.

Primjena lateksa može se prema procesima preradbe razvrstati u dvije osnovne skupine: a) procesi preradbe lateksa u gumene proizvode uranjanjem, lijevanjem ili preradba u celularne gumene materijale; b) impregnacija tekstila, papira ili upotreba lateksa kao ljepila. Proces uranjanja vrlo je jednostavan. Modeli načinjeni od metala, gipsa ili plastične mase uranjuju se u koncentrirani lateks. Tako se dobiva film, koji se zatim suši, vulkanizira i odstranjuje s kalupa. Višekratnim uranjanjem i sušenjem kalupa dobiva se film željene debljine. Najveća je primjena lateksa za izradbu pjenastih i celularnih materijala. Lateksu se najprije dodaju dodaci kao što su sumpor, akcelerator, cink-oksid, antioksidansi i sl., a zatim se puše zrak i čestice se skupljaju na površini. Dodatkom određenih kiselina stvara se gel i nastaje vrlo čvrsti film. Daljim smanjenjem pH emulgator se raspada i ukupna masa povećava.

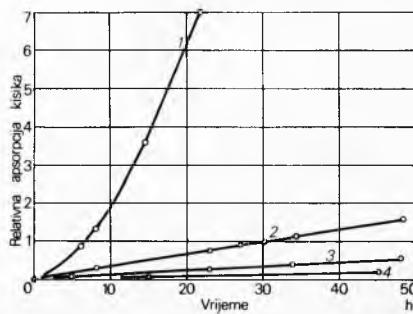
**Svojstva prirodnog kaučuka.** Kaučuk je na niskim temperaturama krhak i lomljiv materijal, ali zagrijan na temperaturu višu od 100°C postaje voskastomekan. U rasponu tih temperatura poprima svojstva plastičnog materijala, što je posljedica njegove amorfne strukture. Na temperaturi nižoj od 10°C kaučuk se djelomično kristalizira, pa mu raste i gustoća od 0,934 (20°C) do 0,950 kg/dm<sup>3</sup> (0°C). Može apsorbirati i do 10% vlage zbog prisutnih primjesa, a mnoge se tvari otapaju ili lako dispergiraju u kaučuku: sumpor, boje, pigmenti, čada, ulja, voskovi, masne kiseline, amini, merkaptani i sl. Topljivost sirovog kaučuka u organskim otapalima dosta je slaba, među-

tim, znatno se povećava smanjenjem njegove molekulske mase kemijskim ili fizičkim metodama. Najbolja su otapala benzen i drugi aromatski ugljikovodici, alifatski i klorirani ugljikovodici i ugljik-disulfid. Prilikom otapanja kaučuk najprije nabubri i apsorbira veliku količinu otapala.

Poliizopren, izoliran iz lateksa Hevea brasiliensis neposredno nakon berbe, ima vrlo široku raspodjelu molekulske mase, od 100 tisuća do nekoliko milijuna, s prosječnom vrijednosti oko milijuna. Sirovi kaučuk ima otprilike za polovinu nižu molekulsu masu (300000–500000) od lateksa iz kojeg je doiven, a to smanjenje nastaje tokom mehaničke obrade i utjecajem kisika iz zraka. Prirodni se kaučuk kemijski ponaša kao trialkil-eten, pa podliježe reakcijama adicije na dvostrukoj vezi i reakcijama supstitucije na metilnim ili metilenskim skupinama. Zbog makromolekularne strukture, kao popratne pojave kemijskih reakcija provedenih s prirodnim kaučukom javljaju se procesi umrežavanja, degradacije, ciklizacije ili *cis-trans*-izomerizacije. Zbog toga za većinu kemijskih modifikacija, izuzimajući proces vulkanizacije, prirodni kaučuk nije pogodan materijal. Međutim, produkti reakcije stvaranja cijepljениh kopolimera pogodnim monomerima i ciklizacija kaučuka komercijalno su prihvaćeni. Provode se također i kemijske reakcije kojima se poboljšavaju neka svojstva, kao što su ujednačavanje viskoznosti, smanjenje kristalizacije na niskim temperaturama, ugradnja kemijskih funkcionalnih skupina sa svojstvima antioksidansa i sl. Prisutne dvostrukе veze u poliizoprenskim molekulama nadasve lako reagiraju s kisikom ili ozonom, što dovodi do nepoželjnih procesa depolimerizacije, a zatim i do umrežavanja razgradnih produkata. Kao mjeru osjetljivosti kaučuka prema djelovanju kisika služi relativna brzina apsorpcije kisika (sl. 1). Tragovi metala kao što su bakar, magnezij, a posebno željezo, naglo povećavaju brzinu oksidacije, pa prisutni u količini više od 10 dijelova na milijun za vrijeme uskladištenja razgradaju kaučuk uz nastajanje mekanog, ljepljivog produkta. Reakcija oksidacije je autokatalitička i premda mehanizam nije u potpunosti razjašnjen, poznato je da nastaju ciklički peroksidi i alkoxi-radikalni, koji disproporcionalijom cijepaju molekule u odgovarajući keton i primarni alkil-radikal:



Mnoge tvari prisutne i u malim količinama zaustavljaju proces oksidacije u lateksu, kaučuku ili gumi i nazivaju se antioksidansi. Štetnost djelovanja kisika na trajnost kaučukovih proizvoda uočili su već 1870. engleski kemičari Miller i Spiller, koji su patentirali svoj pronalazak zaštite kaučuka dodatkom fenola ili krezola. Od tada se čitav niz kemijskih spojeva upotrebljava za tu svrhu, a najpoznatiji su primarni produkti reakcije aldehida, odnosno ketona s aminima, te supstituirani

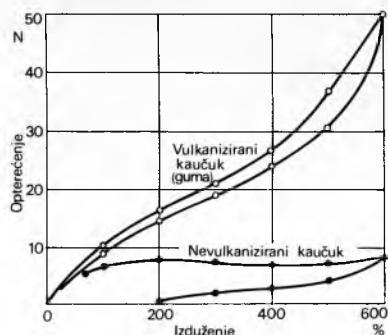


Sl. 1. Relativna brzina apsorpcije kisika na različitim vrstama kaučuka (temperatura 130 °C). 1 prirodni kaučuk, 2 stiren-butadienski kaučuk, 3 butilni kaučuk, 4 silikonski kaučuk

fenoli. Jedan od najdjelotvornijih oksidansa je *N*-fenil- $\beta$ -naftilamin i dodaje se do 2% lateksu i sirovom kaučuku ili gumi.

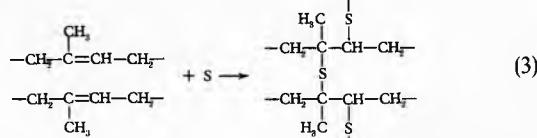
Slično kisiku, ozon također vrlo lako reagira s dvostrukim vezama u prirodnom kaučuku stvarajući primarne ozonide, koji zatim stvaraju karbonilne spojeve, naglo smanjujući molekulsku masu polimera. Specifično je djelovanje ozona također u stvaranju mehaničkih mikropukotina i drugih oštećenja materijala, koja slabe mehanička svojstva. Dodatkom kristalčnih voskova, koji migriraju na površinu proizvoda stvarajući zaštitni film, a u novije vrijeme i dodatkom određenih spojeva, tzv. antiozonanata, moguće je sprječiti negativan utjecaj ozona. Najpoznatiji antiozonanti jesu derivati kinolina, furana i dialkilni derivati *p*-fenilendiamina.

**Vulkanizacija.** Vulkanizacija je kemijska reakcija kojom se linearne polimerne molekule poprečno povezuju stvarajući umrežene strukture. Vulkanizacijom kaučuka dobiva se guma, materijal velike elastičnosti i čvrstoće, a ta svojstva zadržava i na relativno visokim i na niskim temperaturama. Osim povećanja vlačne čvrstoće za oko 10 puta, vulkanizacijom se postiže i potpuna reverzibilnost elastične deformacije (sl. 2). Zbog umrežene strukture guma je netopljiva u organskim otapalima, a u usporedbi s kaučukom mnogo je otpornija prema utjecaju topline, svjetla i prema starenju.



Sl. 2. Elastična deformacija vulkaniziranog i nevulkaniziranog uzorka prirodnog kaučuka

Kao sredstvo za vulkanizaciju najviše se upotrebljavaju sumpori i njegovi spojevi, obično uz dodatak drugih kemijskih tvari. Ti dodaci (ubrzivači) povećavaju brzinu vulkanizacije, omogućuju odvijanje procesa na nižim temperaturama i smanjuju potrebnu količinu sumpora. Osim sumpora, kao sredstva za vulkanizaciju služe selen, telur, metalni oksidi, difunkcionalni spojevi, organski peroksiđi i dr. U idealnom se slučaju sumpor adira preko nezasićenih dvostrukih veza izoprenskih jedinica u makromolekularnim lancima:

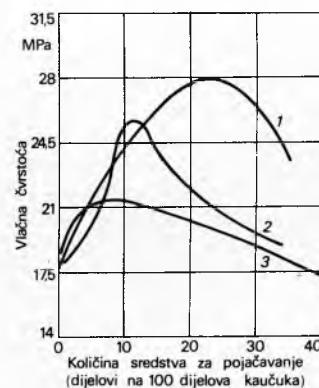


Osim monosulfidnih povezivanja nastaju polisulfidni i ciklički derivati i povezivanja, koja se odigravaju apstrakcijom vodikovih atoma:



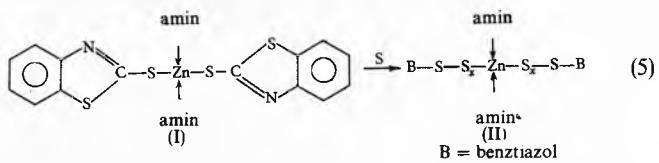
Općenito, nakon dobre vulkanizacije broj sumporovih atoma između lanaca ( $x$ ) iznosi 1–2, s malo ili bez cikličkih struktura. U lošem sustavu s velikom količinom ciklički vezanog sumpora broj sumporovih atoma između lanaca ( $x$ ) poprima vrijednosti do 8. Količina potrebnog sumpora ovisi o sustavu za vulkanizaciju. Teorijski je dovoljna količina kojom nastaje jedno povezivanje na 200 monomernih jedinica izoprena. Prevelika umreženost nije poželjna jer smanjuje elastična svojstva proizvoda.

Tipičan sustav za vulkanizaciju prirodnog kaučuka sastoji se od sumpora (2–3 dijela na 100 dijelova kaučuka), ubrzivača (0,5–1,0 dio), cink-oksida (3–5 dijelova) i masnih kiselina (1–3 dijela). Uz te osnovne sastojke sastavljuju se i dodaci kao što su sredstva za pojačavanje, punila, antioksidansi, antiozonanti i sl., a proces se obično odvija na temperaturi 130–150°C. Dobiveni vulkanizati imaju uravnovežena fizička svojstva za mnoge primjene i odlikuju se velikom vlačnom čvrstoćom (sl. 3) i modulom elastičnosti, otporni su prema abraziji i umoru materijala. Nedostatak navedenog sustava je u tome što proizvod ima relativno slabu termičku otpornost, pa se s vremenom smanjuju početne vrijednosti mehaničkih svojstava. Veća termička stabilnost postiže se povećanjem sadržaja ubrzivača (3–6 dijelova), a smanjenjem količine sumpora (0,5–1,0 dio).

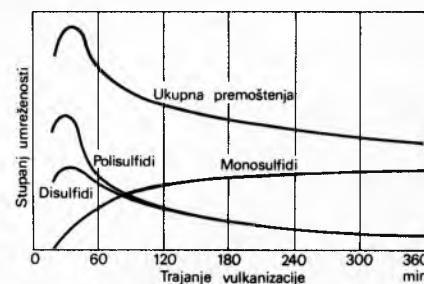


Sl. 3. Utjecaj sredstava za pojačavanje na vlačnu čvrstoću prirodnog kaučuka. 1. čada, 2. kaolin, 3. cink-oksid

Optimalna svojstva između visokih početnih vrijednosti mehaničkih svojstava i dobre otpornosti prema starenju materijala postižu se izborom sustava za vulkanizaciju koji se nalaze između dva navedena sustava. Najpoznatiji ubrzivači u tehničkoj primjeni jesu derivati benztiiazola, dialkilditiokarbamati i alkilditiokarbonili kao što su: tioli, disulfidi, cink-merkaptidi i sulfonamidi, te bazični spojevi dušika kao što su amini i arilgvanidini. Kao stalna komponenta u procesu vulkanizacije prisutan je i cink-oksid, koji djeluje kao aktivator ubrzivača. Reakcijom ubrzivača (2-merkaptobenztiiazola) i cink-oksida nastaje cink-merkaptid, koji u prisutnosti amina stvara topliv koordinacijski spoj (I). Taj spoj stvara sa sumporom pertiomerkaptidni kompleks (II):



Kompleks (II) aktiviran je sulfurirajući agens, kojem broj atoma sumpora ( $x$ ) ovisi o reaktivnim koncentracijama sumpora i topljivog merkaptida, a reagira s molekulama poliizoprena ili drugog poliugljikovodika, RM, tvoreći produkt  $R-S_x-SB$ , gdje



Sl. 4. Ovisnost raspodjele sulfidnih premoštenja o trajanju vulkanizacije (140°C) za tipičnu kaučkovu smjesu (kaučuk, sumpor, ubrzivač, aktivator)

je R ugljikovodički dio. Vulkanizacija je spajanje dviju takvih molekula ili reakcija s drugom molekulom poliioprena uz nastanak polisulfidne umrežene strukture R-S<sub>x</sub>-R i uz oslobađanje kompleksa cink-merkaptida. Te obje reakcije daju i druga polisulfidna umreženja, koja su, međutim, termički nestabilna i za vrijeme procesa vulkanizacije reagiraju dalje uz nastanak stabilnih monosulfidnih povezivanja. Uz velike koncentracije cink-merkaptida i duže vrijeme vulkanizacije ta je reakcija skoro potpuna (sl. 4).

**Derivati prirodnog kaučuka.** Ciklizirani kaučuk dobiva se zagrijavanjem prirodnog kaučuka s aromatskim sulfonskim kiselinama ili solima kao što su kositar-tetraklorid ili titan-tetraklorid, tako da se ta smjesa obrađuje na dvovaljcima, a zatim zagrijava 2–4 sata na temperaturi od 125–145°C. Proces se provodi i s lateksom, obično uz dodatak sumporne kiseline i zagrijavanjem nekoliko sati na temperaturi od 100°C. Tokom tih reakcija izoprenske se molekule djelomično cikliziraju uz nastajanje produkata sa šesteročlanim prstenima, te do određenog stupnja degradacije i smanjenja molekulske mase. S obzirom na uvjete reakcije dobiva se proizvod u formi praha, smole ili tvrdog, gutaperki sličnog materijala. Upotrebljava se kao dodatak prirodnom kaučuku za povećavanje tvrdoće, za pripravu očvršćivača za lakove i premaze, ljepila za spajanje gume s metalima (postupak Vulcalock), te za impregnaciju. U trgovinu dolazi pod različitim trgovačkim nazivima kao što su Cyclite, Plastopren, Plio-film, Thermopren i sl.

**Depolimerizirani** kaučuk viskozna jetkućina dobivena zagrijavanjem kaučuka kroz nekoliko sati na temperaturi od 150–200°C u prisutnosti kisika iz zraka i određenih agenasa kao što su tioli i disulfidi. Prisutni agensi ubrzavaju proces oksidacijske degradacije, što naglo smanjuje molekulsu masu polizoprena. Proizvod se lako topi u većini organskih otapala i kompatibilan je s kaučukom, mineralnim uljima i plastifikatorima. Upotrebljava se kao omekšivač za gume, kao dodatak mineralnim uljima i kao ljepilo.

**Cijepljeni** kaučuk dobiva se polimerizacijom vinilnih monomera u otopini ili u lateksu prirodnog kaučuka. Reakcija se provodi s metilmetakrilatom, stirenom, vinilacetatom i esterima akrilne kiseline uz peroksidne inicijatore. Na osnovnom polizoprenskom lancu nastaju pokrajnje cijepljene makromolekule navedenih monomera. Tom dvofaznom polimernom sustavu elastomerne komponenta osigurava elastičnost i udarnu žilavost, a vinilni polimer krutost, tvrdoću i laku preradivost metoda brizganog lijeva. Cijepljeni kopolimer prirodnog kaučuka sa 30–50% metilmetakrilata poznat je pod nazivom *heveaphus* i nakon vulkanizacije pokazuje dobra mehanička i električna svojstva. Upotrebljava se za izradbu dijelova električnih armatura, utičnica, kućišta, a u formi lateksa ili otopine kao sredstvo za povezivanje gume za polivinilklorid, tekstil i kožu.

### SINTETSKI KAUČUCI

Mnogi polimerni materijali pokazuju svojstva slična svojstvima kaučuka (tabl. 1), premda ne postoji sintetski produkt

koji ima tako pravilan razmještaj molekula izoprena s potpunom *cis*-konfiguracijom na dvostrukim vezama makromolekula. Za materijale koji su dovoljno fleksibilni na temperaturama na kojima se primjenjuju, uveden je naziv elastomer, a osnovna im je značajka da im je temperatura ostakljenja vrlo niska, a talište kristaliničnog dijela niže od 0°C. Takvi materijali moraju biti kemijski reaktivni, tako da se lako vulkaniziraju. Moraju imati takvu raspodjelu molekulskih masa da se mogu lako preraditi. Viskoznost taline, a s tim i preradivost elastomera, osim o molekulskoj masi, ovise i o isprepletenosti polimernih lanaca i o razlici temperature ostakljenja i temperature preradbe, koja mora biti što veća. Za veliko elastično izduženje moraju biti zadovoljena dva osnovna uvjeta: lančaste makromolekule treba da budu dovoljno fleksibilne, a njihov se oblik (konformacija) pod djelovanjem sile mora mijenjati dovoljnom brzinom. Polimerni materijali kojih makromolekule ne posjeduju velike bočne skupine i koje se jače međusobno ne povezuju (npr. polibutadien, poliizopren, poliizobutilen i kopolimer etilena i propilena) posjeduju veliku termodinamičku fleksibilnost lanaca makromolekula i veliku brzinu izduženja. Ti su materijali tipični elastomeri i vrlo su elastični na temperaturama na kojima se primjenjuju. Slična svojstva posjeduje kopolimer butadiena i stirena (oko 25% stirena), kopolimer butadiena i akrilonitrila (nitrilni kaučuk) i polikloropren. Polarne, odnosno fenilne skupine u tim polimerima izolirane su dugim segmentima polibutadiena i nisu usmjerenе, tako da je proces relaksacije još uvjek dovoljno brz da materijal posjeduje elastomerne karakteristike. Poprečno povezivanje niske gustoće umreženja (vulkanizacija) ne umanjuje elastičnost, već sprečava lako tećenje dugolančanih molekula. Relativno slabu međumolekularnu privlačnost posjeduju i molekule s polarnim skupinama kad su zasjenjene velikim nepolarnim grupama. To npr. vrijedi za polidimetilsilosan, i zato taj materijal, poznat kao silikonska guma, posjeduje dobra elastomerne svojstva.

Pojedini tipovi sintetskih kaučuka označuju se uobičajenim internacionalnim kraticama, npr. SBR (Styrene Butadiene Rubber) za stiren-butadienski kaučuk.

**Stiren-butadienski kaučuk (SBR).** Kopolimer stirena i butadiena, sa sadržajem stirena od 25–30%, najvažniji je i najviše upotrebljavani sintetski kaučuk. Njegova svojstva vrlo su slična svojstvima prirodnog kaučuka, a otporniji je prema utjecaju kisika i ozona i lakše se preradije. Ima nešto manju vlačnu čvrstoću od prirodnog kaučuka, ali je fleksibilniji, posebno na vrlo niskim temperaturama.

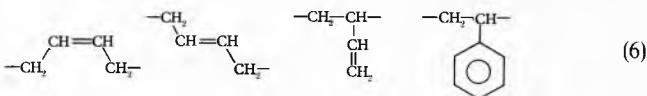
Prvi stiren-butadienski kaučuk priređen je oko 1920. godine u Njemačkoj, u laboratorijima I. G. Farbenindustrie, postupkom emulzijske kopolimerizacije. Danas se proizvodi pod nazivom *Buna S*. Za vrijeme drugoga svjetskog rata, zbog nedostatka prirodnog kaučuka, proces je usavršen u SAD i od tada je njegova proizvodnja u stalnom porastu, tako da danas zauzima prvo mjesto s više od 50% od ukupne količine svih vrsta kaučuka. Proizvodi se najviše procesima u emulziji, a u zadnje vrijeme uspješno i polimerizacijom u otopini.

Tablica 1  
SVOJSTVA SINTETSKIH ELASTOMERA

Svojstvo	NR	SBR	IIR	CR	IR	NBR	AU, EU	Q	TM	CFM, FKM	ACM
Vlačna čvrstoća (MPa)	31,5	21	21	28	31,5	17,5	14	10,5	8,4	7	17,5
Rastezljivost (%)	600	500	400	800	600	550	300	600	400	600	400
Dinamička svojstva	izvrsna	zadovoljavaju	slaba	zadovoljavaju	izvrsna	slaba	dobra	slaba	slaba	slaba	dobra
Otpornost prema kidanju	dobra	slaba	izvrsna	dobra	dobra	—	dobra	slaba	—	—	dobra
Otpornost prema abraziji (habanju)	zadovoljava	dobra	dobra	dobra	zadovoljava	—	izvrsna	slaba	slaba	—	dobra
Otpornost prema oksidaciji	slaba	zadovoljava	dobra	dobra	zadovoljava	dobra	dobra	izvrsna	dobra	izvrsna	izvrsna
Otpornost prema otapalima	slaba	slaba	slaba	dobra	slaba	dobra	dobra	izvrsna	dobra	izvrsna	dobra
Propusnost za plinove	velika	velika	mala	osrednja	velika	osrednja	—	—	mala	—	mala
Temperaturni raspon upotrebljivosti (°C)	–60...+100	–55...+100	–50...+120	–45...+90	–60...+100	–50...+140	–45...+100	–90...+250	–40...+140	–30...+250	–25...+200

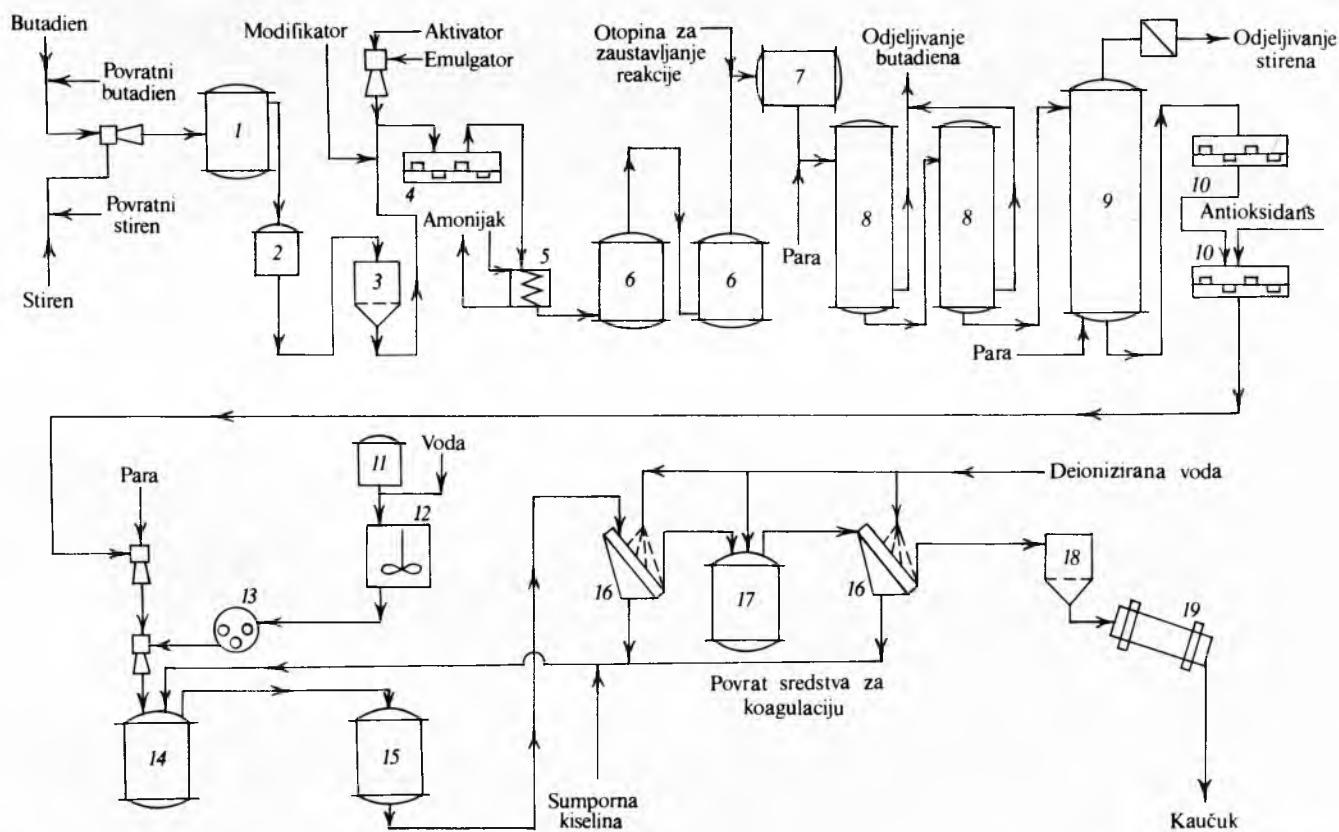
NR prirođeni kaučuk, SBR stiren-butadienski, IIR butilni, CR polikloroprenski, IR poliizoprenski, NBR nitrilni, AU, EU poliuretanski, Q silikonski, TM polisulfidni, CFM, FKM fluorirani, ACM poliakrilatni kaučuk

Polimerizacijom butadiena sa stirenom nastaje kopolimer sa sljedećim monomernim jedinicama u lancima makromolekula:



Zastupljenost pojedinih butadienskih struktura ovisna je o sustavu inicijacije i temperaturi reakcije. Sintetski stiren-butadienski kaučuk obično sadrži oko 25% stirena ravnomjerno raspoređenog između molekula butadiena, a procesom u emulziji nastaje oko 65% *trans*-1,4, 18% *cis*-1,4 i oko 17% 1,2-struktura. Polimerizacijom u otopini dobiva se polimer s nešto većim sadržajem *cis*-strukture i s užom distribucijom molekulske mase. Zbog odsutnosti stereoregularne strukture, stiren-butadienski kaučuk je potpuno amorfni. Za razliku od prirodnog kaučuka, ne kristalizira ni u izduženim konformacijama i zato ima manju vlačnu i prekidnu čvrstoću, a od njega dobiveni vulkanizat manje je otporan na habanje. Ta se svojstva, međutim, znatno poboljšavaju dodatkom sredstava za ojačavanje kao što su čada i bijela punila.

Zbog toga što temperatura procesa utječe na mikrostrukturu i konačna svojstva proizvoda, razlikuju se dvije osnovne skupine postupaka za dobivanje stiren-butadienskog kaučuka u emulziji: a) vrućom polimerizacijom, kad se proces provodi na temperaturi od 50°C i b) hladnou polimerizacijom, kad se proces odvija na temperaturi od 5°C. *Vrućom polimerizacijom* nastaje više *cis*-1,4 struktura, ali se stvaraju razgranate i umrežene molekule. Tako se kaučuk teže preraduje, a nakon vulkanizacije postiže se manja vlačna čvrstoća. Proizvod, međutim, ima dobru dimensijsku stabilnost, dobre karakteristike ekstrudata i maleno istezanje prilikom miješanja. Za postizavanje optimalnih fizičkih svojstava upotrebljavaju se hladni stiren-butadienski kaučuci, ali za mnoge primjene miješaju se s polimerima dobivenim vrućim postupkom i s drugim kaučucima kao što je *cis*-1,4-polibutadien ili prirodnji kaučuk. Poboljšana preradivost visokomolekularnog stiren-butadienskog kaučuka, posebno vrsta dobivenih hladnim postupkom, postiže se dodatkom 15...20% derivata nafte. Oni se obično dodaju lateksu polimera prije koagulacije, a općenito se upotrebljavaju derivati s većim sadržajem aromatskih ili naftenskih komponenata. Takvi dodaci ujedno smanjuju i proizvodnu cijenu.



Sl. 5. Proizvodnja stiren-butadienskog kaučuka. 1 posuda za ispiranje lužinom, 2 spremnik, 3 filter, 4 homogenizator, 5 hladilo, 6 reaktor, 7 posuda za zaustavljanje reakcije i za zagrijavanje, 8 kolona za odvajanje butadiena, 9 kolona za odvajanje stirena, 10 homogenizator lateksa, 11 spremnik čade, 12 miješalica, 13 koloidni mljin, 14 posuda za koagulaciju, 15 posuda za konverziju, 16 sito, 17 posuda za ispiranje, 18 vakuumski filter, 19 sušionik

*Polimerizacija u emulziji* izvodi se u vodenoj emulziji monomera u prisutnosti pogodnog inicijatora. Polimerizacija se odvija mehanizmom slobodnih radikalnih. Prisutni monomeri raspoređeni su u micelama emulgatora gdje se inicira reakcija, a dobiveni je produkt u obliku stabilne disperzije polimera u vodi (lateks) prosječnog promjera čestica od oko 100nm. Tim se postupkom lako kontrolira egzotermna reakcija i viskoznost smjese, a uz veliku brzinu polimerizacije nastali polimer ima vrlo velike molekulske mase. Velika molekulska masa polimera pogodna je za konačna elastomerma svojstva stiren-butadienskog kaučuka, a da se postigne bolja preradivost, tokom procesa dodaju se modifikatori kojima se postiže željena velika masa makromolekula. Kao modifikatori najviše se upotrebljavaju alkil-mercaptani, obično dodecil-mercaptan, koji ujedno smanjuje nastajanje razgranatih ili umreženih struktura.

Kao inicijatori polimerizacije za vruće postupke najčešće služe anorganski persulfati, koji na temperaturama reakcije disocijacijom stvaraju slobodne radikale. Primjenjuje se obično oko 0,5 dijelova na 100 dijelova monomera, što je dovoljno da se monomerne molekule vrlo brzo adiraju uz nastajanje polimera velike molekulske mase. Za niskotemperaturne polimerizacije upotrebljavaju se oksidativno-reduktivni sustavi, koji se sastoje od organskih peroksida kao što su kumenhidroperoksid ili *p*-mentanhidroperoksid kao katalizatora, fruktoze kao reducirajućeg sredstva i željezo-pirofosfata kao aktivatora. Tako nastaju slobodni radikali u potreboj količini pa se i na tako niskim temperaturama postiže zadovoljavajuće brzine polimerizacije. Kao emulgatori monomera za proizvodnju stiren-butadienskih kaučuka obične namjene obično služe soli masnih kiselina za vruće procese, a sapuni smolnih kiselina, kao što

je abijetinska kiselina, za hladne procese. Za vruće procese uobičajen je slijedeći sastav smjese za polimerizaciju:

butadien 75,0	kalij-persulfat 0,3
stiren 25,0	emulgator 4,0
n-dodecilmerkaptan 0,5	voda 180

Oko 5–6% monomera konvertira se na sat, a proces se zaustavlja kad je konvertirano oko 70–75% monomera. Ako je konverzija veća, nastaju polimeri slabijih fizičkih svojstava jer nastaju velike količine umreženog lateksa. Reakcija se zaustavlja dodatkom sredstava koja zaustavljuju polimerizaciju, kao što je hidrokinon u količini oko 0,1% od monomera. Proces je obično kontinuiran (sl. 5), a postrojenje se sastoji od serije reaktora kroz koje prolazi reakcijska smjesa. Osnovne se sirovine jednolikom doziraju u prvom od serije reaktora, a iz zadnjeg se serije dobiva smjesa željenog stupnja konverzije. Butadien koji nije reagirao uklanja se brzom destilacijom uz tlak okoline, a stiren destilacijom vodenom parom uz smanjeni tlak. Monomeri koji nisu reagirali ponovno se vraćaju u proces. Lateksu se dodaje antioksidans, uobičajeno *N*-fenil- $\beta$ -naftilamin u količini oko 1%, a zatim se koagulira dodatkom razrijeđene sumporne kiseline ili aluminij-sulfata. Istaloženi polimer se ispire, suši i pakira.

*Hladna polimerizacija* provodi se u sličnim postrojenjima sa slijedećim osnovnim komponentama:

butadien 72	kalij-pirofosfat 0,18
stiren 28	natrij-abijetinat 4,0
<i>p</i> -mentanhidropoperoksid 0,08	voda 180
t-dodecilmerkaptan 0,2	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 0,14

Reakcija se zaustavlja kad je konvertirano oko 60% monomera, jer se tada dobivaju najbolja svojstva proizvoda, a proces traje oko 12 sati.

*Polimerizacija u otopini* uspješno se provodi polimerizacijom smjese monomera u otopini ugljikovodika uz litij ili alkil-litij kao katalizatore reakcije. Proces je vrlo osjetljiv na nečistoće, pogotovo na prisutnost vlage ili kisika, kojih količina ne smije biti veća od nekoliko dijelova na milijun. Dobar raspored stirenskih jedinica unutar polibutadienskih segmenata postiže se preciznom kontrolom odnosa monomera u reakcijskoj smjesi ili dodatkom modifikatora katalitičkom sustavu. Prisutnost takva modifikatora povećava sadržaj 1,2-vinilnih segmenata butadiena oko 20%. Molekulska masa dobivenog stiren-butadienskog kaučuka regulira se količinom katalizatora i temperaturom reakcije.

*Termoplastični stiren-butadienski kaučuk.* Polimerizacijom smjese butadiena i stirena u otopini dobiva se i tzv. termoplastični kaučuk posebne strukture i posebnih svojstava. U prisutnosti alkil-litija prisutni se butadien potpuno polimerizira, a zatim se na krajevinama makromolekularnih lanaca nastavlja polimerizacija stirena. Kopolimeri takve strukture nazivaju se blok-kopolimeri, a mogu se sastojati od nekoliko sekvencija pojedine monomerne vrste. Stiren-butadienski blok-kopolimeri na sobnoj temperaturi ponašaju se kao vulkanizirani kaučuk, a zagrijani iznad temperature ostakljenja stirena (oko 100°C) ponašaju se kao plastični materijali, pa se prerađuju postupcima preradbe plastičnih masa. *Termoplastični stiren-butadienski kaučuk* nije pogodan za izradbu automobilskih guma, ali nalazi mnoge druge primjene, posebno u smjesama s plastičnim massama, kojima povećava udarnu žlavorast.

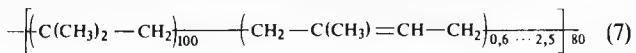
*Vulkanizacija stiren-butadienskih kaučuka.* Stiren-butadienski kaučuci vulkaniziraju se istim sredstvima i postupcima koji se primjenjuju za prirodni kaučuk: sumporom, ubrzivačima i aktivatorima. Količina potrebnog sumpora nešto je manja od potrebne količine za vulkanizaciju prirodnog kaučuka i iznosi 1,5–2,0%, ali je zato potrebna veća količina akceleratora zbog nešto slabije sklonosti tom procesu. Kao najbolji akcelerator služi cink-stearat, a kao aktivator supstituirani benzotiazoli.

**Butilni kaučuk (IIR).** Komercijalno se butilni kaučuk proizvodi od 1942. godine u SAD, a danas u mnogo zemalja kao elastiomer posebnih svojstava. Modificiranjem malom količinom

klorobutilni kaučuk, koji se lako vulkanizira i vrlo je kompatibilan s drugim sintetskim kaučucima.

Butilni se kaučuk dobiva polimerizacijom izobutena u prisutnosti 2–3% izoprena, obično uz AlCl<sub>3</sub> kao katalizator i metilen-klorid kao otapalo. Osnovna je značajka te reakcije vrlo brza kationska polimerizacija, koja se odvija na niskim temperaturama (oko –100°C) u 25%-tnoj otopini monomera. Niska temperatura medija egzotermne reakcije polimerizacije održava se otparivanjem tekućeg etilena u spiralama za hlađenje, koje su smještene u kontinuiranom reaktoru. Nastali precipitirani polimer s reakcijskom se smjesom odvodi u toranj za ispiranje, gdje se uz jako miješanje protustrujno uvodi vruća voda, pri čemu se otapalo i neproreagirani monomeri otparuju, suše, čiste i ponovno uvode u proces. Istaloženom se polimeru dodaju antioksidans i cink-stearat, kojim se sprečava koagulacija i sljepljivanje čestica taloga, a zatim se smjesa filtrira, suši i obrađuje u ekstruderima i dvovaljcima.

Molekulska struktura butilnog kaučuka odlikuje se malim sadržajem dvostrukih veza izoprenskih molekula, koje su nepravilno razmještene između dugih poliizobutenskih segmenata:



s prosječnom molekulsom masom 350000–450000. Zahvaljujući strukturnim karakteristikama, butilni kaučuk posjeduje slijedeća važna svojstva: malu brzinu prolaza plinova, toplinsku postojanost, otpornost prema kisiku, ozonu i atmosferiljama, dobru sposobnost zaustavljanja vibracija i visoki frikcijski koeficijent, otpornost prema djelovanju vlage i kemikalija, te dobra električna svojstva. Brzina prolaza plinova i para kroz filmove butilnog kaučuka oko osam puta je manja od prolaza kroz prirodni kaučuk, pa se i za izradbu unutrašnjih guma (zračnica) skoro isključivo upotrebljava taj materijal. Primjenjuje se također i za izradbu preumatskih cjevovoda, membrana, zračnih jastuka i sl.

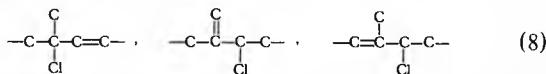
Zbog kemijske i toplinske stabilnosti butilni kaučuk ne podliježe degradaciji i smanjenju molekulske mase za vrijeme preradbe, pa se vulkanizacija i preradba provode na povišenim temperaturama (150–180°C). Uz te radne uvjete dolazi i do povećane interakcije s dodacima kao što su čada, mineralna punila i pigmenti, pa se postiže i bolja mehanička svojstva proizvoda. Ta se interakcija povećava i dodatkom veziva kao što su dioksim i nitrozo-spojevi u količini 0,2–1%.

Zbog velike postojanosti prema kisiku i ozonu i dobrih elastičnih svojstava, tipovi butilnog kaučuka s vrlo malim sadržajem dvostrukih veza upotrebljavaju se za izolaciju i plašteve kabela, bandažnih i izolacijskih vrpcu i ljepila. Butilna guma bubri u ugljikovodičnim otapalima, ali je skoro potpuno inertna prema polarnim otapalima, pa se upotrebljava kao elastomerno brtvio hidrauličkih sustava.

Proces je vulkanizacije butilnog kaučuka specifičan, jer su zbog malog sadržaja nezasićenih dvostrukih veza potrebiti vrlo djelotvorni sustavi. Provodi se pomoću tri osnovne metode: sumporom uz ubrzivače, umrežavanjem spojevima dioksima i dinitrozo-derivatima i fenol-formaldehidnim smolama koje posjeduju reaktivne –CH<sub>2</sub>OH skupine. Dobra vulkanizacija pomoću sumpora postiže se jedino uz vrlo djelotvorne ubrzivače kao što su tiuram-spojevi i ditiokarbamat. Potrebna je temperatura 130–190°C. Tipična smjesa za vulkanizaciju sastoji se od butilnog kaučuka (100 dijelova), cink-oksida (5 dijelova), sumpora (0,5–2,0 dijela), ditiokarbamata (1–3 dijela) i merkaptobenzotiazola (0,5–1,0 dijela). Ako ubrzivač ima više od sumpora, nastaju vrlo stabilna monosulfidna premoštenja. Vulkanizacija pomoću dioksima (npr. *p*-kinondioksim) vrlo je uspješna uz olovo-oksid, koji u prvom stupnju reakcije oksidacijom daje aktivni *p*-dinitrozobenzen. Proses se može odvijati i na sobnoj temperaturi. Umrežavanje s fenol-metilolnim spojevima uspješno je uz kositar(II)-klorid kao aktivator reakcije i daje proizvode otporne prema povišenim temperaturama. Premda je butilni kaučuk otporniji prema starenju od stiren-butadienskog kaučuka, nedostatak mu je što razvija mnogo topline prilikom trenja, pa nije pogodan za izradbu guma za vozila velikih brzina i za teška vozila.

**Klorobutilni kaučuk (CIIR).** Dobiva se uvođenjem klora u otopinu butilnog kaučuka u heksanu. Tom prilikom dolazi u prvom redu do supstitucije jednog atoma klora po dvostrukoj vezi, tako da proizvod sadrži 1,1-1,3 težinskih postotaka klora. Za vrijeme procesa razvija se solna kiselina, koja se neutralizira dodatkom lužine. Polimer se taloži uvođenjem vodene pare u odijeljenu heksansku fazu i dodatkom kalcij-stearata, kojim se postiže taloženje finih čestica polimera i sprečava proces dehidroklorinacije. Talog se filtrira, suši pod vakuumom i ekstrudira.

Reakcijom kloriranja zadržava se količina prisutnih dvostrukih veza izoprenskih jedinica uz nastajanje alilnih klorida ovih struktura:



Prisutnost aktivnog klora, pored dvostrukih veza u molekulama, omogućuje upotrebu nekoliko sustava za vulkanizaciju klorobutilnog kaučuka. Najvažniji su procesi uz prisutnost cink-oksida, odnosno uz primarne amine. Tada dolazi do premoštenja preko veze ugljik-ugljik i nastajanja produkata otpornih prema povišenim temperaturama, a postoji i mogućnost vulkanizacije smjesa s jako nezasićenim kaučucima.

Klorobutilni kaučuk komercijalno se proizvodi od 1960. godine, a u prvom redu upotrebljava se kao unutrašnji sloj automobilskih guma bez zračnica. Ugradnjom tog sloja povećava se njihova trajnost i do 50%, posebno prilikom upotrebe za teška vozila i autobuse, u čijim se gummama u vrućini razvijaju temperature i do 150°C. Primjenjuje se i za izradbu brtvića, pogonskog remenja, cjevovoda za paru i toplizrak itd.

**Polibutadienski kaučuk (BR).** Prvi pokušaji sinteze kaučuka iz butadiena učinjeni su još na prijelazu u XX stoljeće. Nakon prvih tehničkih rješenja u Njemačkoj i Sovjetskom Savezu tridesetih godina, tek je 1956. godine došlo do punog uspjeha zahvaljujući primjeni vrlo djelotvornih katalizatora.

Polibutadien se dobiva isključivo polimerizacijom u otopini. Pri tom se kao katalizatori upotrebljavaju spojevi titana, kobalta, nikla i litija. Sinteza polibutadiena pomoću *titanovih spojeva* razvijena je u tvrtki Philips. U početku se kao katalizator upotrebljavao titan(IV)-jodid i triizobutil-aluminij. Danas se upotrebljavaju katalizatorski sustavi složenog sastava, npr. AlR<sub>3</sub>/J<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>. Kao otapalo upotrebljavaju se aromatski spojevi, npr. benzen ili toluen. Proces polimerizacije provodi se u postrojenju od 2-4 reaktora u vremenu od 2-3 sata na temperaturi od oko 40°C.

Od *kobaltovih spojeva* kao katalizatori upotrebljavaju se kobalt(II)-klorid i kobalt-acetylacetonat. Ti se spojevi primjenjuju u smjesi s alkil-aluminij-halogenidima, npr. s dietil-aluminij-kloridom. Kao otapalo služe benzen, a polimerizacija se provodi na temperaturi koja ne prelazi 35°C. Za tri sata > 90% monomera prevede se u polimer. Male količine vode bitne su za uspješno djelovanje katalizatora.

U polimerizaciji butadiena pomoću *spojeva nikla* upotrebljavaju se bor-trifluorid i organski spojevi aluminija. Najpovoljniji omjer Ni : B : Al u katalizatorskom sustavu iznosi 1 : 10 : 6. Kao otapalo služe alifatski spojevi. Na temperaturi od 50-60°C nakon nekoliko sati može se polimerizirati i do 90% monomera.

*Alkil-litijevi spojevi* djeluju u polimerizaciji butadiena kao inicijatori. Na strukturu i sastav nastalog polimera mnogo utječe polarnost otapala i reakcijska temperatura. Stupanj polimerizacije može se regulirati omjerom broja molova butadiena prema alkil-litiju. U industrijskim pogonima radi se s heksanom kao otapalom. Na temperaturi od 50-60°C butadien se praktički potpuno polimerizira nakon 2-4 sata.

Prilikom polimerizacije butadiena nastaje smjesa različitih struktura: *cis*-1,4-polibutadiena, *trans*-1,4-polibutadiena i 1,2-polibutadiena. Temperatura ostakljenja ovisi o udjelu 1,2-polibutadiena u smjesi, pa je za smjesu s mnogo *cis*-1,4-polibutadiena niža od -90°C. Polibutadien dobiven pomoću alkil-litijevih spojeva sadrži relativno mnogo 1,2-polibutadiena. U polibutadienu koji je polimeriziran posredstvom titanovih,

kobaltovih ili niklenih katalizatora glavni je sastojak *cis*-1,4-polibutadien.

Polibutadienski kaučuk dosta se teško prerađuje na dvovaljčima. Zbog toga se često ne prerađuje direktno, već u smjesi sa stiren-butadienskim ili nitrilnim kaučukom. Takva smjesa ima poboljšana svojstva s obzirom na ponašanje prilikom oblikovanja brizganjem i utiskivanjem u kalupe, prilikom primješavanja čade, ulja itd. Proizvodi dobiveni vulkanizacijom takve smjese vrlo su elastični i otporni prema habanju i starenju.

Više od 90% *cis*-1,4-polibutadiena upotrebljava se u proizvodnji automobilskih guma. Ranije se on zbog svoje izvanredne otpornosti prema habanju primjenjivao za izradbu vozne površine guma za kamione. Nakon šire upotrebe radikalnih guma, polibutadienski kaučuk više se upotrebljava za izradbu bočnih i unutrašnjih dijelova automobilskih guma. Nezamjenljiv je ostao i danas samo u voznim površinama zimskih guma zbog svoje vrlo dobre elastičnosti i podatljivosti i na niskim temperaturama. Zadnjih se godina sve više upotrebljava i do sada manje vrijedan 1,2-polibutadien. Osim u automobilskoj industriji, polibutadienski kaučuk nalazi primjenu i u izradi mnogih drugih proizvoda od kojih se traži velika otpornost prema habanju, npr. za transportne trake i sl.

**Polikloroprenska kaučuk (CR).** U industrijskom se mjerilu polikloropren prvo počeo proizvoditi u SAD i SSSR 1931. godine. Pripravlja se kao čvrsti kaučuk i u formi lateksa.

Polikloropren (poli-2-klorbutadien) danas se proizvodi isključivo radikalском polimerizacijom u vodenim emulzijama. Temperatura polimerizacije može se mijenjati u granicama 10-45°C. Polimerizirati se može kontinuirano ili polukontinuirano. Drugi se način upotrebljava u pripravi manjih količina specijalnih vrsta polimera. Na kvalitetu proizvoda može se utjecati mijenjanjem različitih faktora, koji su često međusobno ovisni. To su temperatura za vrijeme polimerizacije, postotak konverzije monomera u polimer, svojstva eventualno dodanih komonomera, vrsta i koncentracija emulgatora, koncentracija soli u emulziji, veličina čestica lateksa itd.

Za emulzijsku polimerizaciju u alkaličnoj vodenoj fazi kao emulgatori upotrebljavaju se tzv. smolasti sapuni (npr. natrijeva sol abijetinske kiseline). Često se uz to za dodatnu stabilizaciju upotrebljavaju natrijeve soli derivata naftalensulfonske kiseline, koje i u slabo kiselim mediju sprečavaju preranu koagulaciju disperzije. Kao kationski emulgatori služe centilpiridinij-bromid ili betain. Za iniciranje polimerizacije kloroprena upotrebljavaju se persulfati i neki redoks-sustavi.

Kopolimerizacija kloroprena s drugim monomerima provodi se dosta teško zbog izrazite tendencije kloroprena da stvara homopolimer. Kopolimeri se mogu pripraviti samo posebnim postupkom uz vrlo strogo kontrolirano doziranje komonomera.

Prema načinu priprave razlikuju se dva tipa polikloroprena. U proizvodnji tzv. merkaptanskog tipa molekularna masa regulira se dodatkom merkaptana, među kojima je naročito prikladan *n*-dodecilmerkaptan. Polimerizacija se prekida nakon 70% konverzije kloroprena u polikloropren, jer se daljom polimerizacijom dobije veoma umreženi produkt nepoželjnih svojstava. Reakcija se može prekinuti dodatkom sredstava za zaustavljanje polimerizacije, npr. već spomenutog *t*-butilbrenz-katehina, zatim fenotiazina itd. Iz reakcijske se smjese monomer koji nije reagirao uklanja destilacijom vodenom parom i ponovno upotrebljava u novom procesu. Lateks se zakiseli i koagulira na vrlo hladnom valjku (-15°C), koji polaganio rotira.

Drugi tip polikloroprena, polikloropren modificiran sumporom, pripravlja se na sličan način. Za regulaciju molekularne mase upotrebljava se sumpor, koji za vrijeme polimerizacije stvara mostove između pojedinih polimernih lanaca. Tako pripravljeni polikloropren ima molekularnu masu istog reda veličine kao i merkaptanski tip polikloroprena, ali pokazuje različita tehnološka svojstva.

Polikloropren se sastoji od različitih izomernih struktura u kojima na svaka 4 ugljikova atoma dolazi jedan atom klora. Pored strukturalnih izomera (npr. 1,2-, 1,4-, 3,4-struk-

ture), postoje i izomeri prema redoslijedu (sekvcencama), koji se razlikuju prema načinu međusobnog povezivanja pojedinih strukturalnih jedinica monomera. Udjel pojedinih izomera u smjesi koja čini polikloropren najviše ovisi o temperaturi za vrijeme polimerizacije. Na višim se temperaturama stvara nepravilnija struktura. Takav materijal nije zbog toga prikladan za pripravu ljepljiva od kojih se traži da se stvrdnu, kristaliziraju u vrlo kratkom vremenu. Polimerizacijom na višim temperaturama dobiva se polikloropren vrlo izraženih elastičnih svojstava. Zbog prisutnosti klorova atoma pojedini segmenti polimernog lanca polikloroprena djeluju polarno, što utječe na neka njegova svojstva. Najvažnija posljedica polarnosti jest povećana otpornost prema termičkoj ili oksidacijskoj razgradnji, tj. veća otpornost prema starenju.

Polikloropren se vulkanizira pomoću smjese cink-oksida i magnezij-oksida. Olovni se oksidi upotrebljavaju kada se žele dobiti proizvodi vrlo otporni prema kiselinama i bazama. Dodatkom sumpora stupanj umreženja se povećava, ali su proizvodi manje otporni prema starenju. Kao antioksidansi upotrebljavaju se fenilnaftilamini, supstituirani fenilendiamini i slični spojevi. U smjesu za vulkanizaciju dodaju se i mnoga druga sredstva, koja poboljšavaju svojstva produkata ili omogućuju bolju preradivost kaučuka. Dodatkom nekih drugih kaučuka može se također utjecati na svojstva vulkanizata. Tako, npr., dodatak prirodnog kaučuka poboljšava elastičnost polikloroprena, naročito na niskim temperaturama.

Polikloroprenski kaučuk upotrebljava se vrlo mnogo. U različitim područjima može uspješno zamijeniti ili čak nadmašiti prirodni ili stiren-butadienski kaučuk. Glavna su područja primjene polikloroprenskog kaučuka u proizvodnji profila za automobile, različitih gumenih cijevi za kemijsku i naftnu industriju, u izradbi brtvi i manšeta za različite strojeve, za izolaciju žica i kabela itd.

**Poliioprenski kaučuk (IR).** Nakon mnogih pokušaja uspjelo je 1954. godine sintetizirati *cis*-1,4-poliiopren kao imitaciju prirodnog kaučuka. U industrijskom mjerilu pojavio se poliiopren na tržištu tek 1960. godine kao proizvod tvrtke Shell Chem. Comp.

Poliiopren se pripravlja polimerizacijom u otopini. Kao otapala služe ugljikovodici, npr. pentan ili heksan. Prema vrsti upotrijebljenog katalizatora, odnosno inicijatora, razlikuje se polimerizacija izoprena s titanovim katalizatorima i pomoću alkil-litija kao inicijatora.

Tvrta Goodrich Gulf Chemical Inc. razradila je postupak s titanovim katalizatorom, koji je kasnije modificiran i poboljšan s namjerom da se poveća aktivnost katalizatora. Tako se mogla sniziti potrebna količina katalizatora, mogao se povećati postotak konverzije monomera u polimer i lakše izolirati polimer iz reakcijske smjese.

U suvremenom se postupku prije polimerizacije u reakcijskoj posudi na temperaturi  $-10\cdots+10^{\circ}\text{C}$  prvo pripravlja katalizator (poznat kao Ziegler-Nattin katalizator). Komponente katalizatora, trialkil-aluminij, trialkil-aluminij-eterat i titan(IV)-klorid, otapaju se u pentanu ili heksanu uz snažno miješanje. U tako pripravljenu otopinu katalizatora dodaje se nakon nekoliko minuta otopina izoprena. Polimerizacijom na temperaturi  $10\cdots40^{\circ}\text{C}$  prevede se nakon 4 sata oko 90% monomera u polimer. Svojstva polimera veoma ovise o načinu deaktiviranja katalizatora i izolaciji polimera. Nakon prekinute reakcije zaostaju, naime, u polimeru tvari koje mogu kasnije uzrokovati njegovu djelomičnu razgradnju, tj. smanjenje molekulske mase. Zbog toga se te zaostale tvari moraju deaktivirati prije uklanjanja otapala i dalje preradbe polimera. Kao deaktivatori služe alkalijski alkoholati (npr. natrij-metoksid) ili neki amini. Polimerizacija je titanovim katalizatorom osjetljiva i na vrlo male količine ciklopentadiena, koji djeluje kao katalitički otrov. Sadržaj ciklopentadiena u izoprenu ne smije zbog toga biti viši od  $1\cdots2$  dijela na milijun.

Polimerizacija izoprena u poliiopren pomoću alkil-litija kao inicijatora provodi se relativno lako. Inicijator se dodaje otopini monomera, u kojoj ostaje toplijiv za sve vrijeme polimerizacije. Inicijator ne stvara neželjene nusprodukte, pa se polimerizacija može provesti praktički do potpune konverzije.

Poliioprenski kaučuk sastoji se od smjese izomernih struktura. Iako vrlo sličan prirodnom kaučuku, razlikuje se od njega prema sadržaju *cis*-1,4-poliioprena. Prirodni kaučuk sadrži  $>99\%$  *cis*-1,4-poliioprena, a u sintetskom poliioprenu taj sadržaj iznosi oko 96…98% (polimerizacija titanovim katalizatorom), odnosno svega oko 90…92% (polimerizacija pomoću alkil-litija). U prvom tipu polimera ostatak od 2…4% otpada na 3,4-poliiopren, a drugi tip sintetskog polimera sadrži 2…3% *trans*-1,4-poliioprena i 6…7% 3,4-poliioprena. Zbog razlike u strukturi između prirodnog kaučuka i sintetskog poliioprena, postoje među njima i razlike u sposobnosti obradbe i vulkanizacije. Poliiopren dobiven polimerizacijom pomoću titanova katalizatora u tome je vrlo sličan prirodnom kaučuku, iako po svojstvima s obzirom na primjenu nešto za njim zaostaje. Međutim, poliiopren dobiven pomoću alkil-litijeva inicijatora, zbog svog relativno niskog sadržaja *cis*-1,4-poliioprena, dosta se razlikuje od spomenutih kaučuka. S tim je u vezi i upotreba poliioprenskog kaučuka. Sintetski poliiopren (Ti katalizator) može se uspješno upotrijebiti u skoro svim područjima primjene prirodnog kaučuka. Drugi tip poliioprena (Li inicijator) nije za to toliko prikladan, pa se upotrebljava u kombinaciji s drugim sintetskim kaučucima, u prvom redu sa stiren-butadienskim kaučukom i s nitrilnim kaučukom.

**Nitrilni kaučuk (NBR).** Kopolimer akrilonitrila i butadiena, nazvan nitrilni kaučuk, proizведен je prvi put u Njemačkoj, u laboratoriju 1930. godine, a u industrijskom mjerilu 1934. godine.

Nitrilni se kaučuk proizvodi u vodenim emulzijama kopolimerizacijom dvaju monomera, butadiena i akrilonitrila. Proces polimerizacije može se voditi diskontinuirano, polukontinuirano ili potpuno kontinuirano. Radi se pod tlakom ( $0.5\cdots0.8 \text{ MPa}$ ) i na temperaturama  $5\cdots30^{\circ}\text{C}$ . Na svojstva polimerizata i vulkanizata od nitrilnog kaučuka može se utjecati mijenjanjem nekih faktora prije i za vrijeme polimerizacije: omjerom monomera, reguliranjem molekulske mase polimera, izborom temperature polimerizacije i postotkom konverzije smjese monomera u polimer.

Kao emulgatori upotrebljavaju se alkalijske soli zasićenih masnih kiselina i neki alkilaril-sulfonati. Neionski emulgatori upotrebljavaju se samo rijetko za dodatnu stabilizaciju emulzije. Za inicijaciju polimerizacije služe uglavnom alkalijski sulfati, najčešće u kombinaciji s nekim reduksijskim sustavom. Omjer butadiena i akrilonitrila osjetljiv je problem u proizvodnji nitrilnog kaučuka. Naime, omjer monomera u polimeru ne mora odgovarati njihovu omjeru u reakcijskoj smjesi prije polimerizacije. Zbog toga se za vrijeme polimerizacije po nekoliko puta u reakcijsku smjesu dodaju nove količine akrilonitrila. Za regulaciju molekulske mase upotrebljavaju se disulfidi i polisulfidi, te alkil-merkaptani, u prvom redu *t*-decil-merkaptan.

Reakcija polimerizacije zaustavlja se nakon što je  $75\cdots80\%$  monomera prevedeno u polimer. Reakcija se mora relativno brzo zaustaviti. Za tu se svrhu primjenjuju jaki reduensi (npr. hidroksilamin, hidrazin, natrij-hidrogensulfit) u kombinaciji sa sredstvom za hvatanje radikala (hidrokinon). Preostala količina monomera uklanja se destilacijom s vodenom parom. Odmah nakon toga u nastali polimer dodaju se stabilizatori, sredstva protiv oksidacije (npr. fenil- $\alpha$ -naftilamin). Lateks se koagulira pomoću anorganskih soli, suši i preša u bale.

Nitrilni kaučuk, odnosno proizvodi dobiveni njegovom vulkanizacijom, odlikuju se izvanrednom otpornošću prema starenju, prema utjecaju kemikalija, ulja i masti. Njegova svojstva ovise u prvom redu o udjelu akrilonitrila u kopolimeru. Taj udjel iznosi u komercijalnim produktima između 20 i 45%. S porastom količine akrilonitrila poboljšavaju se mnoga svojstva nitrilnog kaučuka, npr. njegova sposobnost dalje obrade, postojanost prema uljima, mastima i prema aromatskim otapalima. Pored toga, nitrilni kaučuk s više akrilonitrila lakše se miješa s omešavacima i polarnim otapalima, ali je manje fleksibilan na nižim temperaturama. Pored ovisnosti o udjelu akrilonitrila u polimeru, svojstva nitrilnog kaučuka ovise i o temperaturi polimerizacije. Kaučuk dobiven polimerizacijom na

nižoj temperaturi manje je razgranat, sadrži manje bočnih lanaca, pa mu je zbog toga površina glatka i manje se smeržira prilikom kalandriranja.

Nitrilni se kaučuk vulkanizira uglavnom na uobičajeni način, tj. pomoću sumpora, organskih ubrzivača i cink-oksida uz dodatak stabilizatora, sredstava protiv starenja i punila. Kako je nitrilni kaučuk polaran, može se miješati samo s malobrojnim drugim kaučucima. Nitrilni kaučuk s velikim postotkom akrilonitrila miješa se s polivinilkloridom u svakom omjeru. Pored toga može se miješati i s fenolformaldehidnim smolama.

Upotreba nitrilnog kaučuka u vezi je s njegovim izražitim dobrim svojstvima: s otpornošću prema uljima i tekućim pogonskim gorivima i s postojanošću prema starenju, naročito na povišenim temperaturama. Zato se nitrilni kaučuk upotrebljava u proizvodnji brtava, cijevi, spremnika i ostalih predmeta koji su u dodiru s tekućim gorivima, uljima i mastima, za-tim za izradbu klišaja za tisak itd.

**Etilen-propilenski kaučuk (EPM, EPDM).** Za razliku od homopolimera etilena ili propilena, kopolimer tih dvaju monomera (EPM) posjeduje svojstva kaučuka. Često se uz njih u reakcijsku smjesu za polimerizaciju dodaje i neki dien, spoj kojim se u polimer uvode dvostruke veze (tip EPDM), pa se olakšava kasnija vulkanizacija. Etilen-propilenski kaučuk proizvodi se u industrijskom mjerilu od 1963. godine.

Etilen-propilenski kaučuk dobiva se kontinuiranom polimerizacijom u otopini ili u suspenziji. U prvom se postupku, kao otapala upotrebljavaju pentan ili heksan, a radi se na temperaturi od 30–60°C. I pored kratkog vremena reakcije (do 1 sat), koje je ograničeno deaktivacijom katalizatora, postiže se relativno visoka konverzija monomera u polimer (80%). Za polimerizaciju u suspenziji nije potrebno neko posebno otapalo jer tekući propilen, koji se nalazi u suvišku, služi kao sredstvo za suspendiranje.

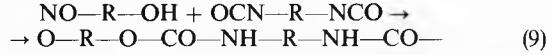
Kao katalizator u oba tipa polimerizacije služi Ziegler-Nattin katalizator, koji se za tu reakciju sastoji od vanadijevih spojeva  $VCl_4$  i  $VOCl_3$  i alkilaluminij-halogenida. Za vrijeme polimerizacije vanadij se lako reducira i ubrzo može postati neaktivan. Zbog toga se uz katalizator u reakcijsku smjesu dodaju i sredstva, npr. heksaklorciklopentadien, koja oksidiraju vanadij u više oksidacijsko stanje i tako produžuju djelotvornost katalizatora.

Izbor diena, pomoću kojih se u etilen-propilenski kaučuk mogu uvesti dvostrukе veze, ovisi o nekoliko činilaca. Među njima je najvažnije da prilikom polimerizacije reagira samo jedna od dvostrukih veza diena, da bi druga ostala slobodna i spremna za reakciju sa sumporom za vrijeme vulkanizacije. Od malobrojnih diena, koji su za tu reakciju tehnički važni, takve specifične zahtjeve vrlo dobro ispunjava etiliden-norbornen, a nešto slabije i *trans*-1,4-heksadien. Najlošiji je u tom pogledu diciklopentadien, jer ne postoji dovoljna razlika u reaktivnosti njegovih dvostrukih veza.

Etilen-propilenski kaučuk bez diana ne može se vulkanizirati pomoću sumpora, već samo uz perokside. Zbog toga što ne sadrži dvostrukе veze takav kaučuk, a i njegovi vulkanizirani produkti, izvanredno je postojan prema starenju zbog djelovanja kisika ili ozona. Otpornost etilen-propilenskog kaučuka prema kiselinama, bazama i polarnim otapalima također je vrlo dobra. Njegov je glavni nedostatak što se slabo veže na tekstilnu podlogu i na metale, pa se zbog toga ne može primijeniti u konfekcioniranju, tj. u sastavljanju predmeta od kaučuka i drugih materijala. Kako je taj postupak bitan u proizvodnji automobilskih guma, etilen-propilenski kaučuk ne može se za tu svrhu upotrijebiti. Njegovo je područje primjene u proizvodnji spremnika za kemikalije, specijalnih brtava, mase za brtvljenje prozora na vozilima, cijevi za prolaz vruće vode, vrućeg zraka ili rashladnih sredstava, te u oblaganju kabela izolacijskim slojem.

**Poliuretanski kaučuk (AU, EU).** Sredinom XIX stoljeća bili su pripravljeni prvi jednostavni uretani. Bili su to proizvodi reakcije alkohola i izocijanata. Tu je reakciju ponovno ispitivao O. Bayer 1937. godine. Tada se ustanovilo da se lan-

čanom reakcijom dialkohola i diizocijanata mogu pripraviti polimeri:



Nastali poliuretani imaju danas vrlo široku primjenu. Upotrebljavaju se u proizvodnji adheziva, premaza, umjetnih vlakana i različitih predmeta, a služe i kao sintetski kaučuk.

U industrijskoj proizvodnji poliuretana kao diizocijanati najviše se upotrebljavaju toluen-2,4-diizocijanat i difenilmetan-diizocijanat, a najčešći su alkoholi etilenglikol, glicerol, pentaeritritol itd. U reakcijsku se smjesu prije polimerizacije dodaju i neki amini i soli teških metala kao katalizatori.

Poliuretani kao elastomeri primjenjuju se u proizvodnji automobilskih guma, brtava, ploča, potplata za cipele, zatim za gumiranje tekstila i sl.

**Epoksidni kaučuk.** U industrijskom se mjerilu proizvode tri tipa epoksidnih kaučuka. Kopolimer *propilenoksida* sa 5...10 molnih postotaka alilglicid-etera (PO, GPO) pripravlja se pomoću katalizatora koji se sastoji od alkil-aluminija i vode ili alkil-cinka i vode. Kao katalizatori mogu se uspješno upotrijebiti i metalni acetilacetonati i trialkil-aluminij. Heksan ili toluen služe kao otapala za reakcijsku smjesu. Polimerizacijom čistog *epiklorhidrina* nastaje polimer (oznaka CO) koji sadrži 38,4% klor-a i ima gustoću  $1,36 \text{ gcm}^{-3}$ . Treći se tip epoksidnog kaučuka proizvodi kopolimerizacijom *epiklorhidrina* i *etilenoksida* (ECO). Njegova je gustoća  $1,27 \text{ gcm}^{-3}$ , a sadrži 26% klor-a. U obje se reakcije kao katalizator upotrebljava sustav trialkil-aluminij/voda.

Epoksidni kaučuci vrlo se dobro obrađuju i oblikuju. Njihove su odlike izvanredna otpornost prema djelovanju ulja, neupaljivost i dobra elastičnost na niskim temperaturama. Upotrebljavaju se za izradbu cijevi, dijelova pumpi, brtava, dijagramki i sličnih predmeta i proizvoda koji dolaze u dodir s uljima i tekućim ugljikovodicima.

**Klorsulfonirani polietilenski kaučuk (CSM).** Ta se vrsta sintetskog kaučuka dobiva kloriranjem polietilena male gustoće u kloriranim otapalima uz obasjavanje ultraljubičastim svjetлом. U otopinu se istodobno uvode klor i sumpor-dioksid. Trgovački produkti (pod nazivom Hypalon) sadrže 25–43% klorja i 0,8–1,5% sumpora. U klorsulfoniranom polietilenskom kaučuku koji, npr., sadrži 23% klorja i 1,4% sumpora dolazi jedan atom klorja na svakih 7 atoma ugljika, a jedna  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -grupa na svakih 85 atoma ugljika. Vulkanizira se pomoću oksida dvovalentnih metala (najčešće magnezija ili olova) uz prisutnost organskih kiselina.

Klorsulfonirani polietilenski kaučuk ima vrlo dobra mehanička svojstva, vrlo je otporan prema habanju, djelovanju ulja i visokih temperatura. Upotrebljava se u proizvodnji cijevi za kemijske aparature i rashladne uređaje, za izradbu manšeta, brtava i različitih drugih predmeta za automobilsku industriju, te za oblaganje žica i kabela izolacijskim slojem.

**Silikonski kaučuk (Q).** Prvi se silikonski kaučuk pojavio na tržištu 1945. godine. Bio je to polimerni dimetil-siloskan (v. *Silicij*). Današnji se silikonski kaučuk sastoje od polidimetil-siloskana modificiranog različitim supstituentima.

U proizvodnji silikonskog kaučuka polazi se od dimetildiklor-silana. Taj se spoj najprije podvrgne hidrolizi. Intermedijerni dimetildihidroksi-silan mogao bi se zatim otcjepljenjem vode kondenzirati u polidimetil-silosan. Taj način sinteze nije, međutim, prikladan jer nastaje smjesa lančanih (ravnih i razgranatih) i cikličkih polimernih molekula, a polimer s razgranatim molekulama vrlo je nepovoljan za dalju preradbu. Jedan od načina da se dobije polimer s ravnolančanim molekulama, koji jedini može imati elastomerna svojstva, jest izolacija cikličkih molekula od ostalih destilacijom intermedijera nakon hidrolize. Cikličke se molekule zatim polimeriziraju uz otvaranje prstena. Kao katalizatori upotrebljavaju se jake kiseline uz tragove vode ili bezvodni bazični katalizatori, a polimerizacija se provodi na prilično visokim temperaturama. Mnogi katalizatori ubrzavaju i reakciju depolimerizacije. Kako je kaučuk prilikom vulkanizacije izložen visokim temperaturama, moraju se katalizatori nakon polimerizacije neutralizirati, tj. deaktivirati neutralizacijom.

Silikonski kaučuk dosta se prema svojim svojstvima razlikuje od većine ostalih sintetskih kaučuka. To je uglavnom posljedica relativno slabih sila koje međusobno povezuju lančane molekule. Silikonski kaučuk ima zbog toga nisku viskoznost, malu ovisnost viskoznosti o temperaturi, te veliku elastičnost na niskim temperaturama. Na mnoga se njegova svojstva može utjecati i ugradnjom supstituenata u molekulu. Tako je, npr., niskotemperaturna elastičnost najpovoljnija za polidimetil-silosan, koji sadrži 7,5 molnih postotaka fenilnih grupa. Kako je energija veze Si—O veća od energije veze C—C, silikonski su kaučuci, s obzirom na većinu drugih kaučuka s lancima ugljikovih atoma, stabilniji prema termičkoj ili oksidativnoj razgradnji. Međutim, zbog polarnosti veze Si—O silikonski kaučuci nisu otporni prema djelovanju kiselina i baza. Nesupstituirani silikonski kaučuk neotporan je i prema djelovanju mnogih kemikalija, npr. otapala, ulja i tekućih goriva. Postojanost prema kemikalijama može se poboljšati uvođenjem supstituenata koji sadrže fluor.

Silikonski se kaučuk vulkanizira uglavnom pomoću diaril-peroksida na temperaturama oko 150°C relativno kratko vrijeme, svega 5–15 minuta. Pokazalo se, međutim, da se njegova svojstva poboljšavaju nakon ponovne vulkanizacije, koja se provodi na višim temperaturama (200°C) i kroz duže vrijeme (nekoliko sati). Pored te tzv. vruće vulkanizacije, neke se vrste silikonskog kaučuka vulkaniziraju i na sobnoj temperaturi. Kao sredstva za vulkanizaciju služe supstituirani alkoxi-silani ili alkoxi-silosani uz katalizatore (amini ili organometalni spojevi).

Među mnogim dobrim svojstvima silikonskih kaučuka ističu se postojanost prema ozonu, djelovanju vrućeg zraka i ultraljubičastog zračenja, dobra elastičnost na niskim temperaturama, niska električna vodljivost, fiziološka neutralnost itd. Zbog toga se silikonski kaučuk upotrebljava za izradbu različitih brtava, npr. za hladnjake za duboko zamrzavanje, sušionike, transformatore, za brtvljenje prozora i vrata aviona, u proizvodnji cijevi za vrući zrak i kisik, za izolaciju žica i kabela, te u farmaceutskoj industriji (zatvarači za boce i ambalažu za lijekove) i u industriji medicinske opreme i uređaja (dijelovi injekcijskih špirica, cijevi za transfuziju krvi, maske za kisik).

**Polisulfidni kaučuk (TM).** Taj tip kaučuka bio je prvi sintetski kaučuk dobiven polikondenzacijom. Na tržište ga je plasirala tvrtka Thiocol Chemical Corp., pa se taj kaučuk često naziva tiokol.

Polisulfidni kaučuk pripravlja se polikondenzacijom organskih dihalogenida i alkil-polisulfida. Tako se, npr., tiokol A dobiva reakcijom natrij-tetrasulfida i 1,2-dikloretana:



Mijenjanjem vrste polisulfida i organskih dihalogenida mogu se pripraviti različiti tipovi polisulfidnih kaučuka. Tekući produkt niske molekulske mase (2000–4000) dobiva se cijepanjem disulfidnih veza pomoću natrij-hidrogensulfida.

Polisulfidni kaučuk niske molekulske mase upotrebljava se u građevinarstvu kao masa za ispunjavanje procijepa i pukotina. Visokomolekulski polisulfidni kaučuk vrlo je otporan prema djelovanju otapala i ulja, pa se upotrebljava u proizvodnji brtava, cijevi i predmeta koji dolaze u dodir s tekućim gorivima, različitim otapalima itd.

**Fluorirani kaučuk (CFM, FKM).** Prvi fluorirani elastomer, koji je imao svojstva kaučuka, bio je kopolimer viniliden-fluorida i klortrifluoretilena (tip CFM).

Fluorirani kaučuk pripravlja se danas uglavnom kopolimizacijom viniliden-fluorida s nekim od fluoralkena, npr. s tetrafluoretilenom, pentafluoretilenom, heksafluorpropilenom itd., a ponekad reakcijska smjesa pored viniliden-fluorida sadrži i 2 različita fluoralkena (tipovi FKM). Radikalna polimerizacija provodi se u emulziji na temperaturama oko 100°C i tlaku 2–10 MPa. Kao emulgatori služe amonijske soli nekih perfluoriranih karboksilnih kiselina, a inicijatori su različiti peroksidi. Kopolimerni fluorirani kaučuk vulkanizira se pomoću diamina, ditiola, peroksida i aromatskih dihidroksi-spojeva u kombinaciji s bazičnim metalnim oksidima. Najčešće se upotrebljava heksametilendiamin-karbamat uz CaO ili MgO.

U posljednje se vrijeme proizvode i fluorirani kaučuci koji ne sadrže lančane molekule poliviniliden-fluorida, a odlikuju se izvanrednom elastičnošću na niskim temperaturama. Tako se, npr., kopolimerizacijom tetrafluoretilena i perfluorotiazometana dobiva kaučuk vrlo niske temperature ostakljenja (-50°C) i vrlo otporan prema djelovanju jakih kiselina i oksidacijskih sredstava. Međutim, slaba mu je strana što je neotporan prema bazama i što se teško vulkanizira. I alternirajući kopolimer propilena i tetrafluoretilena počeo se proizvoditi tek nedavno. Vrlo je postajan prema visokim temperaturama i prema djelovanju oksidacijskih sredstava i polarnih otapala.

Fluorirani kaučuci upotrebljavaju se za izradbu predmeta i dijelova od kojih se traži izvanredna izdržljivost kroz dugo vremensko razdoblje, dugotrajna otpornost prema visokim temperaturama i koroziskom djelovanju okoline. Glavna im je primjena u proizvodnji brtava za dijelove različitih postrojenja (uredaji za podmazivanje, hidraulički uredaji), te za izradbu brtvenih prstena za brodske i avionske motore i pogonske uređaje svemirskih brodova itd.

**Poliakrilatni kaučuk (ACM).** Na tržištu se poliakrilatni kaučuk pojavio prvi put 1948. godine u SAD. Poliakrilatni kaučuk proizvodi se uglavnom emulzijskom polimerizacijom akrilata (estera akrilne ili metakrilne kiseline) u vodenom mediju, ali i polimerizacijom u suspenziji. Polimerizacija u emulziji provodi se u neutralnom ili kiselom mediju, a kao emulgatori služe alkil-sulfati i alkil-sulfonati. Inicijatori su obično azo-spojevi i organski peroksidi, a molekulska masa može se regulirati omjerom monomera i inicijatora.

Poliakrilatni kaučuk odlikuje se općenito dobrom postojanošću prema starenju, temperaturnim promjenama i otpornošću prema djelovanju vrućeg zraka. To naročito vrijedi za polietilakrilatni kaučuk, koji, međutim, ima relativno visoku temperaturu ostakljenja, pa nije naročito elastičan na niskim temperaturama. Sa svojstvima polibutilakrilatnog kaučuka upravo je obrnuto; njegovo je najvažnije svojstvo velika elastičnost i na niskim temperaturama.

Homopolimeri i kopolimeri etilakrilata i butilakrilata mogu se vulkanizirati pomoću jakih baza ili peroksida, ali vulkanizacija traje vrlo dugo. Zbog toga se akrilatima dodaju reaktivni komonomeri, npr. monomeri s aktivnim klorom, imini, hidroksi-akrilati, metakrilna kiselina itd. Ti spojevi zbog svojih aktivnih grupa kasnije olakšavaju vulkanizaciju. Tako se, npr., kopolimeri koji sadrže klorne atome relativno lako vulkaniziraju s poliaminima i sumporom u prisutnosti ubrzivača. U smjesu za vulkanizaciju primješavaju se različiti dodaci, koji poboljšavaju neka svojstva gumenih proizvoda. Mehanička se svojstva mogu popraviti dodatkom aktivne čade ili anorganskih punila, a za bolju elastičnost na niskim temperaturama upotrebljavaju se različiti omekšivači, koji, međutim, istodobno slabе druga fizička svojstva kaučuka.

Poliakrilatni kaučuk upotrebljava se u industriji strojeva i automobila za izradbu dijelova od kojih se traži da ne bubre u dodiru s uljima i derivatima naftne i-da su postojani na povišenim temperaturama. Od poliakrilatnog kaučuka izrađuju se zbog toga različite vrste brtava, brtvenih prstena, manšeta, cijevi itd., a u formi lateksa upotrebljava se kao vezivo za pigmente u tiskarama, u proizvodnji čvrstih i impregniranih papira, za pripravu ljepila i sl.

#### OBRADA KAUČUKA I PROIZVODNJA GUME

Prirodnji i sintetski kaučuk plastičan je materijal, kojemu se oblik može mijenjati. Kaučuk se ne može direktno upotrijebiti, već se mora podvrgnuti mnogim procesima da se dobije guma, konačni produkt relativno velike elastičnosti. Kaučuk je, dakle, međuproduct u proizvodnji gume i gumenih proizvoda.

Među ogromnim mnoštvom najrazličitijih gumenih proizvoda mnogi se pripravljaju prema strogo specifičnim postupcima. Međutim, za većinu proizvoda postupak je uglavnom jednak. Kaučuku se dodaju različita punila i smjesa se podvrgne termičkoj obradi (tzv. vulkanizaciji). U čitavom procesu proizvodnje gume iz kaučuka razlikuju se slijedeće faze: mas-

tikacija, priprava smjese kaučuka i dodataka, oblikovanje poluproizvoda i vulkanizacija.

**Mastikacija.** Prirodni, a ponekad i sintetski kaučuk doprema se u tvornice obično u velikim balama i komadima, blokovima četvrtastog oblika. Prije dalje preradbe takve je komade potrebno smanjiti. To se provodi pomoću posebnih strojeva s noževima koji režu kaučuk u manje komade izduženog oblika. Često se kaučuk prije rezanja mora zagrijati na temperaturu oko 50°C da bi se smekšao.

Prirodni se kaučuk ne može direktno miješati s potrebnim dodacima jer se oni ne mogu jednoliko rasporediti u sirovom, relativno tvrdom materijalu. Zato se kaučuk mora podvrgnuti tzv. *mastikaciji*. To je operacija u kojoj se kaučuku povećava plastičnost, a time i mogućnost postizavanja veće homogenosti prilikom primješavanja različitih dodataka i punila. Mastikacija se sastoji u intenzivnoj mehaničkoj obradi uz istodobno zagrijavanje. Pri tom se kaučuk kao polimer velike molekularne mase razgrađuje. Dugačke se lančane molekule cijepaju i molekularna se masa smanjuje.

Procesu mastikacije najviše se podvrgava prirodni kaučuk. Sintetski se kaučuk, međutim, zbog svoje drugačije strukture mnogo teže masticira. Da bi se taj proces mogao provesti, potrebni su katalizatori, kemijska sredstva za plasticiranje. Te tvari ubrzavaju mastikaciju samo u prisutnosti kisika. One ne smiju utjecati na kasniji proces vulkanizacije niti na svojstva smjese za vulkanizaciju. To su uglavnom sumporni spojevi, najčešće tiofenoli, koji se dodaju kaučuku u malim količinama (oko 1%).

Mastikacija se provodi pomoću posebnih uređaja. Prvi su u upotrebi bili *dvovaljci*, koji mogu služiti za mastikaciju, ali i za primješavanje dodataka kaučuku i za stvaranje homogene smjese prije vulkanizacije. Princip rada na dvovaljcima i konstrukcija uređaja ostali su praktički nepromjenjeni kroz više od stotinu godina od njihove prve upotrebe u proizvodnji gume. To je uređaj s dva valjka smještena u horizontalnoj ravnini, koji se okreću jedan prema drugom (sl. 6). Promjer je valjaka 0,4...0,6m, a duljina 1...2m. Otvor između valjaka podesi se na početku rada tako da rotirajući valjci mogu uhvatiti i povući komade kaučuka. Nakon što komadi prođu između valjaka, radnik koji rukuje uređajem vraća ih i tjeru ponovno kroz otvor između valjaka. Pri tom se razmak između valjaka može prema potrebi proširivati. Nakon nekoliko prolazaka pojedini se komadi združuju i čine jednoliku masu, koja stvara prevlaku oko prednjeg valjka, te nakupinu materijala pred otvorom valjaka. Da bi masa postala što jednoličnija, režu se povremeno dijelovi mase, skidaju se s valjaka i ponovno ubacuju među njih. Na manjem, laboratorijskom uređaju reže se ručno, a na velikim, proizvodnim valjcima obavlja se to automatski i kontinuirano.

Dvovaljci moraju imati vrlo tvrdu površinu, naročito zbog rezanja traka kaučuka, jer tada nož za rezanje upire u površinu valjka. Valjci se prema potrebi hlađe vodom ili se zagrijavaju parom, uljem ili, vrlo rijetko, električki. Da bi se povećala djelotvornost uređaja, prednji se valjak obično okreće nešto sporije od stražnjeg. Oba se valjka pokreću istim

motorom i međusobno su povezani zupčanicima s dugačkim zupcima kako bi valjci ostali u vezi i kada se razmiču. Kad se preraduje materijal koji izaziva vrlo veliko trenje, svaki se valjak pokreće zasebno.

Pored rada na dvovaljcima, mastikacija, a također miješanje smjese kaučuka i dodataka provodi se i u *miješalici* (mikseru). Taj se uređaj sastoji od zatvorene komore sa dva rotora nepravilnog, kruškolikog oblika. Rotori se okreću jedan prema drugom i tom prilikom tiskaju i miješaju kaučuk između valjaka, ali i između pojedinog valjka i stijenke komore. Proces se, dakle, odvija mnogo djelotvorne i u većem prostoru, pa je za mastikaciju u miješalici potrebno mnogo manje vremena nego za mastikaciju između valjaka. Pored toga rad miješalice može se mehanizirati i osoblje nije u direktnom kontaktu sa strojem. Time se izbjegavaju mnoge nesreće, koje su česte kad se mastikacija provodi dvovaljcima. Rotori se prema potrebi mogu hladiti vodom. Često se rotori okreću različitim brzinama da se poveća djelotvornost miješanja. Nakon završene mastikacije ili miješanja kaučuk se ispušta otvaranjem dna miješalice. Kaučuk koji je izašao iz miješalice nepravilnog je oblika i često odijeljen u nekoliko većih komada. Ta se čitava masa odvodi ili ispušta direktno u stroj s dvovaljcima, koji je homogeniziraju i oblikuju u ploče prikladne za dalju obradu. Volumen miješalice u velikim industrijskim pogonima iznosi i do 250dm<sup>3</sup>.

**Kaučukova smjesa.** Kvaliteta gotovog proizvoda vrlo mnogo ovisi o dva činioča: o sastavu i o homogenosti kaučukove smjese prije vulkanizacije. Osnovni sastojak svake smjese koja se dalje prerađuje u gumu jest, naravno, kaučuk. Smjesa, svakako, mora sadržavati i sredstvo za vulkanizaciju, najčešće sumpor, te ubrzivač vulkanizacije i aktivator ubrzivača. Pored tih glavnih sastojaka smjesa sadrži različite dodatke. Njihova je zadaća da olakšaju dalju preradbu, da kao punila snize cijenu gotovog produkta i da omoguće postizanje željenih svojstava budućeg proizvoda. Zbog toga je izbor vrste i količine dodataka, tj. sastav smjese za vulkanizaciju, vrlo bitan u čitavoj proizvodnji. Postoje tisuće receptura za pripravu različitih vrsta guma i velikog mnoštva različitih gumenih proizvoda. Relativni sastav smjese ne izražava se u postocima, već se količina kaučuka kao glavnog sastojka smjese označuje sa 100, a količina ostalih komponenata u odnosu na tu količinu kaučuka.

**Sredstva za vulkanizaciju.** Kao sredstvo za vulkanizaciju najviše se upotrebljava *sumpor*, koji je Ch. Goodyear upotrijebio i u svom prvom postupku vulkanizacije 1839. godine. Pomoću sumpora mogu se vulkanizirati svi kaučuci kojih makromolekule sadržavaju dvostrukе veze. Sumpor za vulkanizaciju mora biti relativno čist (> 95% S), bez kiselina, te samljeven na određenu veličinu zrna da bi se mogao jednoličnije razdijeliti u kaučuku. Ako se kaučuku dodaje samo mala količina sumpora ili se radi s kaučukom u kojem se sumpor teško razdjeljuje, upotrebljavaju se dispersatori. Za pripravu meke gume na 100 dijelova kaučuka dodaje se 0,2...5 dijelova sumpora, a za tvrdu gumu potrebno je 25...50 dijelova sumpora. Gume koje sadrže 5...25 dijelova sumpora nisu ni dovoljno čvrste ni dovoljno elastične (slično koži), pa se rijetko upotrebljavaju. Vulkanizacija sa sumporom ima mnoge prednosti. Proces je povoljan s ekonomskog gledišta, njegova se brzina može relativno lako regulirati dodatkom ubrzivača ili usporivača, a pažljivim vođenjem procesa i doziranjem sumpora može se utjecati na stupanj umreženja kaučuka, a time i na svojstva gotovih produkata.

Pored sumpora, za vulkanizaciju se mogu upotrijebiti i neki sumporni spojevi, uglavnom disulfidi. Njihova je prednost što otpuštaju sumpor tek na višim temperaturama, pa se smjesa može miješati i obrađivati prije vulkanizacije bez opasnosti od prerane vulkanizacije.

Vulkanizacija se može provesti i bez sumpora. To se u prvom redu upotrebljava za kaučuke bez dvostrukih veza. Najpoznatija sredstva za vulkanizaciju te vrste jesu peroksidi. Kaučuci koji sadrže halogene elemente mogu se umrežavati i pomoću metalnih oksida (npr. cink-oksida). Kaučuk se može vulkanizirati i bez sredstva za vulkanizaciju. Umrežavanje se tada



Sl. 6. Uređaj za mastikaciju pomoću valjaka. S prednjeg se valjka kontinuirano reže i odvodi traku kaučuka

postiže djelovanjem jakog zračenja, npr. pomoću gama-zraka (iz izvora s izotopom  $^{60}\text{Co}$ ).

U smjesi za vulkanizaciju, svakako, moraju biti prisutni i ubrzivači. Vulkanizacija je bez njih spora, potrebno je mnogo sumpora i visoke temperature, a produkt je slabe čvrstoće i otpornosti prema starenju. Postoji vrlo mnogo tipova ubrzivača, koji se pod patentiranim imenima nalaze na tržištu. To su uglavnom organski spojevi: tiazoli, sulfenamidi, ditiokarbamati itd. Ubrzivači vulkanizacije moraju se potaknuti na reakciju pomoću aktivatora. Za tu se svrhu najviše upotrebljava cink-oksid.

*Sredstva protiv starenja.* Pod pojmom starenja podrazumijevaju se štetne promjene koje se tokom vremena zbivaju na površini ili u čitavoj masi gume. Radi se o slijedećim utjecajima: o djelovanju kisika, samog ili u kombinaciji sa spojevima teških metala, o djelovanju ozona, topline, vlage i svjetla, te o umoru materijala. Zbog tih se utjecaja već nakon kratkog vremena mnogo umanjuje upotrebljivost gume i gumenih proizvoda. Štetni utjecaji navedenih faktora mogu se izbjegći ili smanjiti pomoću sredstava protiv starenja. To su antioksidansi, među kojima se najviše upotrebljavaju neki aromatski amini i fenoli. Često je potrebno i više različitih sredstava da bi se neki produkt zaštiti od mnogih štetnih utjecaja. Izbor tih sredstava ovisi o uvjetima u kojima će se budući gumeni proizvod upotrebljavati. Količina sredstava protiv starenja, koja se dodaju u kaučukovu smjesu prije oblikovanja i vulkanizacije, iznosi 0,5-2,5%.

Punila. Zadaća je punila ne samo da snize udjel kaučukove mase, a time i njegovu cijenu, već i da djeluju na svojstva proizvoda. Njihov je utjecaj na čvrstoću i otpornost prema habanju i ogrebotinama neobično velik. Čada je najvažnije punilo kaučukovih smjesa (v. Čada, TE3, str. 1). Više od 90% čade troši se u industriji gume, a od toga 60% u proizvodnji automobilskih guma. Čada čini oko 30% težine automobilske gume i deseterostruko povećava njen trajanje zbog velikog povećanja otpornosti prema habanju. Izbor čade, koja se s obzirom na veličinu čestica i na svojstva proizvodi u vrlo mnogo različitih vrsta, ovisi o željenoj kvaliteti i namjeni gumenih proizvoda. Pored čade kao punila upotrebljavaju se kremična kiselina, kaolin, kreda, različiti silikati, metalni oksidi i karbonati itd. Ti dodaci mogu biti aktivni, tj. mogu direktno utjecati na svojstva proizvoda, a mogu služiti i samo kao neaktivna punila.

*Pigmenti* se upotrebljavaju za bojenje kaučukove smjese prije vulkanizacije i određuju boju gotovog proizvoda. Anorganski su pigmenti postojaniji i otporniji od organskih. Od dobrog se pigmenta traži da ne sadrži tvari štetnih za kaučukovu smjesu, da se tokom vulkanizacije ne mijenja i da ne utječe na svojstva gotovog proizvoda. Od bijelih se pigmenata najviše upotrebljavaju pigmenti na bazi titan-oksida, a od obojenih oksidi željeza, kroma, te ultramarin i kadmijevi pigmenti.

Omekšivači se, slično punilima, često dodaju kaučukovoj smjesi u prilično velikim količinama. Njihova je zadaća da također djelomično nadomjesti skupi kaučuk, da poboljšaju mogućnost tečenja smjese, a time omoguće lakšu preradbu i manji potrošak energije, da omoguće bolje primješavanje i raspodjelu drugih dodataka unutar smjese, te da poboljšaju neka fizička svojstva proizvoda. Kao omekšivači mnogo se upotrebljavaju prirodne tvari, npr. mineralna ulja, masne kiseline, masti i ulja. Manje se upotrebljavaju skuplji sintetski omekšivači. Njihov je izbor, međutim, veći i njihovom se primjenom mogu postići naročita svojstva u proizvodnji specijalnih vrsta guma. Najvažniji sintetski omekšivači jesu različiti eteri, tioeteri, te esteri fosforne, stalne, adipinske, sebacinske kiseline itd.

Faktis se kao punilo, odnosno nadomjestak za kaučuk također dodaje kaučukovoj smjesi. Faktis je produkt djelovanja sumpora na dvostrukе veze nezasićenih ulja. To je slično djelovanju sumpora prilikom vulkanizacije, pa faktis ima i kaučuku slična svojstva. Za pripravu faktisa najviše se upotrebjavaju laneno, ricinusovo i sojino ulje. S obzirom na postotak sumpora i uvjete rada razlikuje se smeđi, žuti i bijeli faktis. Pored nadomještanja kaučuka, faktis djeluje i na svoj-

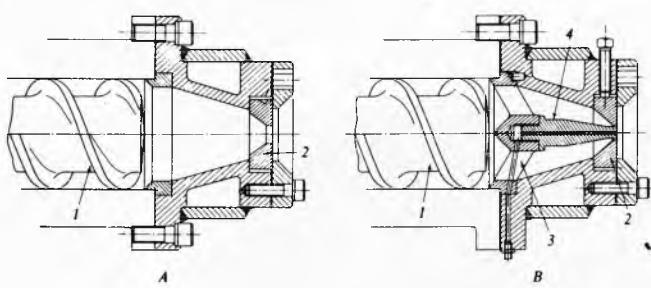
stva gotovih proizvoda, naročito na otpornost prema toplini, te na ponašanje i otpornost površine predmeta.

**Priprava smjese.** Smjesa se može pripraviti na istim strojevima koji služe i za mastikaciju. Ponekad to i nisu odvojene operacije, već se kaučuk masticira uz istodobno dodavanje i primješavanje potrenih komponenata. Strojevi s valjcima danas se rijetko upotrebljavaju za pripravu smjese. Sve velike tvornice gume, naročito tvornice za proizvodnju guma za automobile, upotrebljavaju za pripravu smjese isključivo mijesalice. Pojedine se komponente dodaju automatski i određenim redoslijedom. U svakoj je recepturi naveden taj redoslijed i vrijeme potrebno za miješanje svake od komponenata. U miješalicu se prvo stavlja kaučuk, kratko vrijeme miješa, a zatim slijede punila, omekšivači i dodaci za poboljšavanje svojstava gume. Temperatura smjese zatim naglo raste, pa se rotori intenzivno hlađe vodom. Rijetko se kada, zbog opasnosti od prerane vulkanizacije, istodobno dodaju sredstvo za vulkanizaciju, ubrzivač i aktivator. To se provodi tek nakon što je osnovna smjesa već stvorena, obično na dvovaljcima ili u drugoj miješalici.

**Oblikovanje poluproizvoda prije vulkanizacije.** Dobro izmješana smjesa kaučuka i potrebnih dodataka mora se oblikovati, formirati u predmete ili materijal, iz kojeg će zatim nakon završne operacije, vulkanizacije, nastati konačni gumeni proizvodi, npr. automobilske gume, gumeni prostirači, tkanine impregnirane gumom, gumene cijevi itd. Glavni postupci kojima se oblikuju poluproizvodi prije vulkanizacije jesu ekstrudiranje, kalandriranje i oblikovanje u kalupima.

**Ekstrudiranje.** U proizvodnji različitih gumenih profila i gumenih cijevi upotrebljavaju se ekstruder. U tim se strojevima smjesa kaučuka i dodataka protiskuje kroz tijelo ekstrudera i zatim istiskuje kroz ploče s otvorima željenog oblika i dimenzija. Protiskivati se može pomoću pužnice ili pomoću stapa. Smjesa za ekstrudiranje može se dovoditi u ekstruder ručno ili kontinuirano sa stroja s valjcima. Ako je takva smjesa već zagrijana i dovoljno plastična, pužnica ekstrudera može biti kraća. Ako je, međutim, smjesa za ekstrudiranje hladna, potrebne su dulje pužnice da bi se smjesa dovoljno zagrijala prije izlaska kroz otvor ekstrudera. Dimenzije pužnice izražavaju se obično omjerom njene duljine i promjera. Iz smjesa koje se ne vulkaniziraju pod tlakom mora se prilikom ekstrudiranja ukloniti uklapljeni zrak i velik dio vlage, jer bi u protivnom materijal nakon vulkanizacije mogao biti porozan. U nekim ekstruderima smjesa zbog toga prolazi kroz dio koji je u vakuumu, gdje se uklanja zrak i vlaga iz smjese. Za postizavanje željene viskoznosti smjese neobično je važno da se u takvim ekstruderima, a naročito u dijelu u vakuumu, temperatura kontrolira i točno regulira.

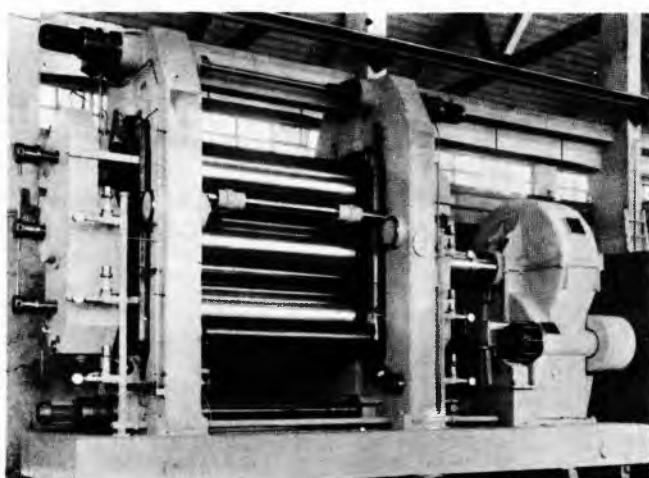
Nakon izlaska iz otvora ekstrudera profilirana smjesa obično malo promijeni svoj oblik i nabubri. To treba uzeti u obzir prilikom formiranja otvora za ekstrudiranje smjese. Čijevi se istiskuju iz ekstrudera kroz posebno konstruiranu sapnicu, čiji središnji dio nije slobodan (sl. 7). Ekstruderi služe i za izoliranje žica. Metalna žica prolazi obično kroz poseban dio u sredini sapnice i izlazi iz ekstrudera zajedno sa smjesom. Smjesa se iz ekstrudera može istiskivati kroz rešetkastu ploču s namjerom da se iz smjese prije dalje preradbe uklone eventualno prisutne nečistoće, npr. komadi metala, drveta itd.



Sl. 7. Glava ekstrudera kroz koju se istiskuje kaučukova smjesa. A uredaj za istiskivanje punih proizvoda, B uredaj za istiskivanje cijevi, I pužnica, 2 istisna ploča, 3 pomoći prsten, 4 središnji graničnik

Pored ekstrudera s pužnicom u upotrebi su i ekstruderi sa stапом, koji se često upotrebljavaju za istiskivanje materijala koji bi se uslijed trenja u pužnici mogao zapaliti. U ekstruderu sa stапом tlak je ravnomjerniji, pa se može postići i jednoličnije istiskivanje. Nedostatak je ekstrudera sa stапом što se ne može raditi kontinuirano.

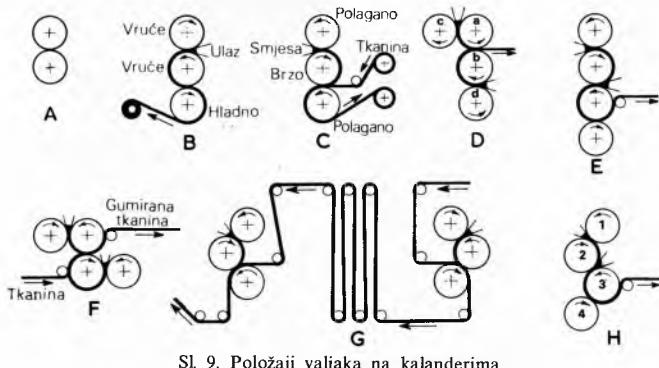
*Kalandriranje.* Kalander je stroj koji smjesu kaučuka i dodataka formira u ploče željene debljine. Upotrebljava se također za gumiranje tkanina. Stroj se sastoji od 2-4 valjka, koji se mogu zagrijavati ili hladiti i kojima se međusobni razmaci mogu mijenjati. Jednostavan kalander sa dva valjka upotrebljava se za izradbu ploča debljine 0,3-2 mm. Takav se kalander povezuje s posebnim ekstruderom, pa smjesa iz ekstrudera ulazi direktno među valjke. Mnogo se češće upotrebljavaju kalanderi sa tri valjka (sl. 8). U proizvodnji ploča treći valjak može služiti za hlađenje već kalandrirane ploče prije namatanja u role. U kalanderima sa tri valjka direktno se pomoću motora tjera srednji valjak, a ostala su dva vezana s njim preko prijenosnika i mogu se primicati ili odmicati od srednjeg valjka. Valjci se mogu okretati istom brzinom vrtnje ili, da bi se povećalo trenje, različitim brzinama.



Sl. 8. Kalander sa 3 valjka

Neobično je važno da i smjesa i valjci kalandera budu prije kalandriranja zagrijani na potrebnu temperaturu. Preniska temperatura uzrokuje nejednolikost i hravavost materijala, a na previsokoj temperaturi stvaraju se mjeđuhri. Za uspješno kalandriranje, tj. za izbor najpovoljnije temperature, brzine vrtnje i trenja među valjcima, potrebitno je veliko iskustvo.

Za gumiranje tkanina upotrebljavaju se kalanderi sa 3 ili 4 valjka. Njihov položaj i način rada može biti vrlo različit (sl. 9). Na kalanderu sa 3 valjka gumirati se može samo jedna strana tkanine. Za obostrano gumiranje djelomično gumirana tkanina mora ponovno proći kroz takav kalander ili se čitav proces provodi jednim prolaskom kroz kalander s 4 valjka. Utiskivanje smjesa u tkaninu postiže se zahvaljujući trenju koje nastaje između valjaka i tkanine. U kalanderu sa tri valjka srednji se valjak okreće brže od ostalih. Smjesa se ubacuje



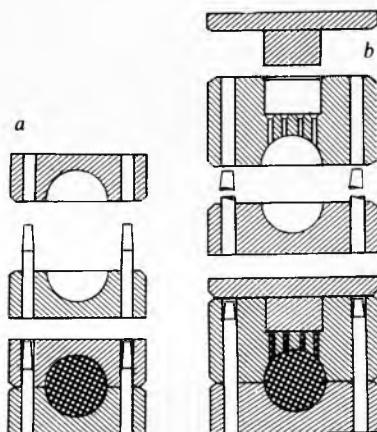
Sl. 9. Položaji valjaka na kalanderima

između prvog i drugog valjka i hvata se na drugi, topliji valjak. Tkanina ulazi u stroj između drugog i trećeg valjka brzinom vrtnje trećeg valjka, tj. sporije od okretanja drugog valjka. Zbog toga smjesa struže preko tkanine i pod tlakom koji vlasti između valjaka utiskuje se u tkaninu. Pomoću kalandera tkanina se može ne samo gumirati već i oblagati gumom. Tada se u kalander umjesto smjesi uvodi već formirana traka kaučuka i tlači se na tkaninu. Tako se, npr., izrađuju gumene transportne trake. Tkanina se obično mora prije toga gumirati da bi bio bolji kontakt između tkanine i kaučukove trake.

Na suvremenim, velikim kalanderima razmak između valjaka ne namješta se ručno, već pomoću uređaja s elektromotorima. Debljina ploče koja izlazi iz kalandera može se mjeriti pomoću uređaja s beta-zrakama. Taj uređaj zatim, ako je potrebno, automatski podešava razmak među valjcima i omogućuje izradbu ploča stalne debljine.

*Oblikovanje u kalupima.* U kalupima se izrađuju mnogi gumeni predmeti široke potrošnje, npr. čepovi, brtve, ali i složeniji i veći predmeti. Takve su npr. automobilske gume, za koje je oblikovanje u kalupu samo jedan od postupaka u toku njihove izrade. Postoji nekoliko načina oblikovanja u kalupima. Tom se prilikom predmeti odmah i vulkaniziraju. Gumeni predmet dobiven oblikovanjem i vulkaniziranjem u kalupima uvijek je nešto manji od dimenzija kalupa. Uzrok je razlika u toplinskom širenju između kaučuka i metala od kojeg je građen kalup.

U kompresijskom postupku iz smjesi kaučuka i dodataka u obliku ploča izrezuju se ili štancaju komadi približne veličine i oblika, stavljaju u kalupe (sl. 10a), a svoj konačni oblik dobivaju pod hidrauličkom prešom uz istodobnu vulkanizaciju. Kalupi mogu biti pomicni, tj. mogu se vaditi iz preša, a mogu biti i ugrađeni u gornju i donju ploču preše. Vulkanizacija se provodi pomoću pare koja prolazi kroz kanale u pločama preše. Za vulkanizaciju na višim temperaturama preš se zagrijavaju električki.

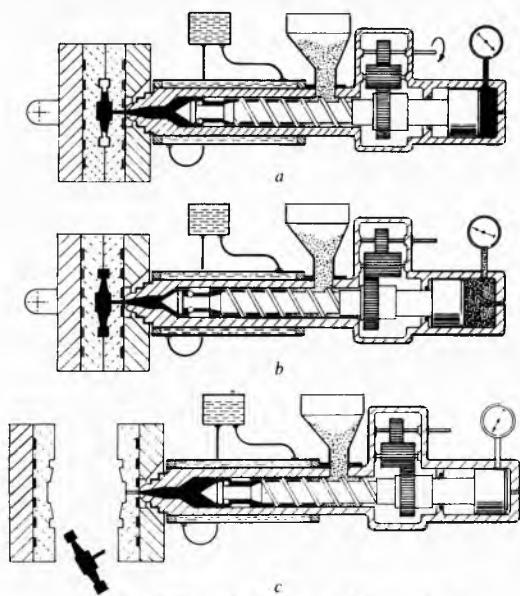


Sl. 10. Oblikovanje kaučukove smjesi u kalupima  
a kompresijski kalup, b kalup s utiskivanjem

U jednoj od modifikacija kompresijskog postupka produkt se oblikuje tako da se kaučukova smjesa utiskuje pod prešom u kalup pomoću trećeg, središnjeg dijela kalupa (sl. 10b). Tako se mogu vrlo točno proizvesti gumeni predmeti željenih dimenzija. Taj je postupak prikladan i za spajanje gume i metala, jer se metalni dio može unaprijed staviti u kalup u željeni položaj.

Naročito važan postupak u oblikovanju pomoću kalupa jest *ubrizgavanje* (engl. injection moulding). Pri tom se upotrebljava stroj koji je u principu jednak stroju za ubrizgavanje u industriji plastičnih masa. Međutim, u radu s kaučukovom smjesom pojavljuju se teškoće zbog veće viskoznosti i opasnosti od prerane vulkanizacije. Kaučukova smjesa ubacuje se u stroj u obliku granula, traka ili manjih komada i tjeru kroz stroj prema kalupu pomoću pužnice ili stapa (sl. 11). Za razliku od kompresijskog postupka, u kojem se toplina potrebna za vulkanizaciju dovodi izvana, u postupku s ubrizgavanjem to-

plina se razvija za vrijeme prolaska kaučukove mase kroz stroj. Tako se čitava masa ravnomjerno zagrijava i vulkanizira, a to rezultira boljim fizičkim svojstvima produkta. Kompresijski postupak zahtjeva manje investicije, ali su troškovi proizvodnje relativno veliki. U postupku s ubrizgavanjem taj je odnos obrnut, pa odluka o izboru jednog ili drugog postupka ovisi o broju predmeta koji se namjeravaju proizvesti.



Sl. 11. Oblikovanje predmeta ubrizgavanjem

*Ostali postupci oblikovanja.* Osim na kalanderima, tkanina se može gumirati i na posebnim strojevima za gumiranje. Na tkaninu koja prelazi preko valjka ispušta se kaučukova smjesa u obliku gусте otopine u nekom organskom otapalu. Neposredno nad površinom tkanine pomicće se poluga, tzv. nož, koji jednolikou razdjeljuje smjesu po tkanini. Postupak se može ponavljati do željene debljine gumenog sloja na tkanini. Nakon svakog nanošenja tkanina se suši. Taj se postupak upotrebljava za gumiranje materijala za izradbu nepromočivih ograta, šatora itd.

*Konfekcioniranjem* se naziva postupak kojim se predmeti prije vulkanizacije sastavljaju od više dijelova. Pri tom se ti dijelovi najčešće moraju lijetiti pomoću različitih smola uz dodatak omekšivača. Tako se, pored ostalih, proizvode lopte, zračnice, kirurški pribor itd. Postoji mnoštvo predmeta široke potrošnje, npr. gumeni čamci i zračni jastuci, koji se zbog svoje veličine i tankih stijenki moraju izraditi ručno.

Sitni predmeti naročitog oblika i tankih stijenki, npr. kirurške rukavice, dječji baloni i sl., izrađuju se *uranjanjem* prikladnih metalnih ili staklenih kalupa u otopinu kaučukove smjesa ili u lateks. Nakon što se kalup izvadi iz otopine, zaostane na njemu tanki film, kojega se debljina može povećati višestrukim uranjanjem i sušenjem.

U proizvodnji spužvaste i pjenušave gume u kaučukovu se smjesu dodaju sredstva koja zagrijavanjem razvijaju plinove. Materijali s otvorenim porama (spužvasti materijali) dobivaju se pomoću sredstava koja plin otpuštaju prije vulkanizacije. Ako se plin razvija nakon vulkanizacije, ne može izići iz materijala. Tako nastaju pjenasti materijali sa zatvorenim porama.

*Vrlo tvrda guma* pripravlja se vulkanizacijom kaučukove smjesa koja sadrži  $> 25$  dijelova sumpora na 100 dijelova kaučuka. Otpriklike sa 50 dijelova sumpora dolazi do zasićenja, tj. sve su dvostrukе veze u kaučuku povezane pomoću sumpora. Zbog velike količine sumpora razvija se za vrijeme vulkanizacije velika količina topline. Zato se mora vulkanizirati pri niskoj temperaturi, ali kroz duže vrijeme. U protivnom postoji velika opasnost od eksplozije smjesa za vrijeme vulkanizacije. Od vrlo tvrde gume izrađuju se kućišta za baterije, predmeti dobrih izolacijskih svojstava za elektroindustriju, češljevi itd.

Među svim je gumenim predmetima proizvodnja automobilskih guma najsloženija. Za tu se svrhu troši više od polovice čitave svjetske proizvodnje prirodnog i umjetnog kaučuka. Diagonalna automobilска guma sastoji se od vozne površine, od posebno elastičnog bočnog dijela i od čvrstog nosača (gumirana tkanina s čeličnom jezgrom). Ti se dijelovi sastavljaju djelomično automatizirano, ali, i pored toga, osjetljivi se dio posla mora obaviti ručno. U radikalnim je gummama vozna površina stabilizirana čeličnim ili tekstilnim trakama.

Neki se predmeti nakon vulkanizacije moraju doraditi. To su, npr., predmeti dobiveni oblikovanjem u kalupima, kojima zaostaju rubovi na mjestima spajanja kalupa. Takvi se rubovi moraju brusiti ili rezati, a taj je postupak za manje predmete ponekad skupljiji od čitave proizvodnje. Rubovi se lakše skidaju ako se predmeti prije zamrznu pomoću čvrstog ugljik-dioksida ili tekućeg dušika.

**Vulkanizacija.** U velikim postrojenjima i tvornicama gume i gumenih proizvoda vulkanizacija se provodi na nekoliko načina.

*Vulkanizacija u autoklavima* pomoću vodene pare provodi se u cilindričnim autoklavima, koji mogu biti vertikalni ili horizontalni. Veliki autoklavi obično su horizontalni zbog lakšeg stavljanja i vađenja predmeta za vulkanizaciju. Da se ne bi gubilo mnogo vremena prije i nakon svake vulkanizacije, materijal ili predmeti za vulkanizaciju stavljuju se u autoklav na određeni način. Tako se, npr., pojedinačni predmeti unose na velikim pločama, cipele i rukavice na kalupima, lopte i drugi šuplji predmeti također u prikladnim kalupima, a cijevi namotane na vretena. Često se to prije vulkanizacije slaze na kolica, koja se zatim na tračnicama uguraju u autoklav. Nakon što se zatvore vrata autoklava, parom se iz njega istjera zrak, zatvori izlaz i zatim održava određeni tlak pare u autoklavu. Na početku vulkanizacije dio pare može se u nezagrijanom autoklavu kondenzirati i nastala voda može prouzročiti štetu na predmetima za vulkanizaciju. Da se to sprijeći, autoklavi se prije vulkanizacije zagrijavaju električki ili pomoću vodene pare između dvostrukih stijenki.

Prednost je vulkanizacije pomoću vodene pare u autoklavima što ne postoje hladniji dijelovi ili površine, pa se predmeti zagrijavaju vrlo jednoliko. Potrebna temperatura i trajanje vulkanizacije za neki materijal ili predmet ovise, pored ostalog, i o veličini i obliku autoklava, pa se za svaki autoklav moraju posebno odrediti.

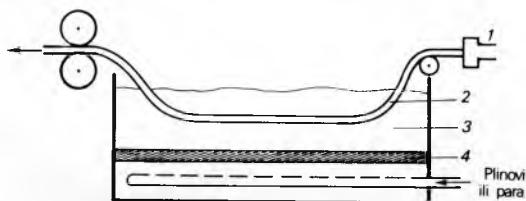
U autoklavima se na sličan način može vulkanizirati i pomoću vrućeg zraka. Loša je strana tog postupka što se kaučuk na zraku lako oksidira, pa se taj način upotrebljava samo kada se ne može vulkanizirati pomoću vodene pare ili kada se vulkanizacija može provesti u vrlo kratko vrijeme.

*Kontinuirana vulkanizacija* najčešće se nadovezuje na ekstrudiranje ili na kalandriranje. Tako se ekstrudiraju različiti ekstrudirani proizvodi, npr. cijevi, profili, kaučukom izolirana žice i kabeli ili u kalanderima gumirana tkanina itd. Ti se proizvodi odmah nakon izlaska iz ekstrudera ili kalandera kontinuirano provode kroz uredaj za vulkanizaciju.

Medij u kojem se proizvodi zagrijavaju na temperaturu potrebnu za vulkanizaciju može u takvim uredajima biti vrlo različit. Vulkanizacija u tunelima s vrućim zrakom rijetko se provodi zbog malog prijelaza topline i zbog moguće deformacije ekstrudiranih profila i proizvoda. Međutim, u tunelima kroz koje struji para kontinuirano se vulkaniziraju kabeli i izolirane žice. U vodoravnim tunelima mogu se vulkanizirati kabeli s promjerom do 2,5 cm. Kabeli većeg promjera ovjese se zbog svoje težine i mogli bi strugati po dnu tunela, pa se moraju vulkanizirati u okomitim tunelima. Vulkanizacija u kupki s etilenlikolom relativno je jednostavna. Nezgodna je strana tog postupka što se isparivanjem i odnošenjem s materijalom za vulkanizaciju gubi mnogo etilenglikola iz kupke i što se proizvodi moraju nakon vulkanizacije temeljito prati. Ni kupke s rastaljenim metalima, odnosno slitinama niskog tališta, nisu naročito prikladne za vulkanizaciju zbog česte deformacije proizvoda prilikom prolaska kroz nešto gušći medij i zbog čestih štetnih pojava koje metali uzrokuju na površini proizvoda. S više se uspjeha može kontinuirano vulka-

nizirati u kupkama s rastaljenim solima. Često se za tu svrhu upotrebljava eutektička smjesa kalij-nitrita (53%), natrij-nitrita (40%) i natrij-nitrita (7%) na temperaturama oko 200°C. Smjesa nije upaljiva, ali podržava gorenje, pa se prilikom rada s njom moraju poduzeti protupožarne zaštitne mjere.

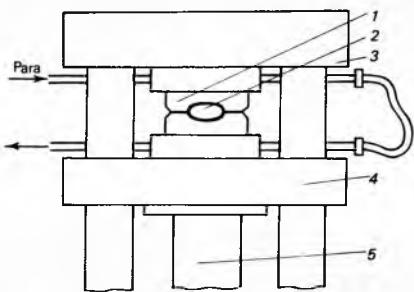
Među različitim načinima kontinuirane vulkanizacije širi je primjenu našla tzv. *fluid bed vulkanizacija*. U tom se postupku proizvodi ili profili provode kroz zagrijanu kupku punjenu malim staklenim kuglicama promjera oko 0,2 mm (sl. 12). Kroz takvu se kupku s donje strane puše zrak, dušik ili para, pa se u određenim okolnostima kuglice ponašaju kao tekući medij. Prijelaz topline u takvu je mediju mnogo veći nego u plinu, vulkanizacija je brza, a deformacije proizvoda minimalne.



Sl. 12. Vulkanizacija *fluid bed*. 1. glava ekstrudera, 2 proizvod za vulkanizaciju, 3 medij od staklenih kuglica (*fluid bed*), 4 porozna keramička ploča

Gumirana tkanina, trake i podovi, koji se proizvode na kalanderima, vulkaniziraju se kontinuirano na uređaju sa sustavom valjaka i beskonačnom čeličnom trakom. Materijal za vulkanizaciju prolazi kroz uređaj na čeličnoj traci i zagrijava se s jedne ili s obje strane.

*Vulkanizacija uz prešanje* sastoji se od oblikovanja proizvoda u kalupima prešanjem uz istodobno zagrijavanje. Budući proizvodi oblikuju se u različitim kalupima, kako je opisano u poglavljju *Oblikovanje u kalupima*. To se uglavnom provodi u jakim hidrauličkim prešama. Izbor tlaka u prešama prilikom vulkanizacije neobično je važan za kvalitetu vulkanizata. Kalupi se u prešama zagrijavaju najčešće vodenom parom (sl. 13), a za vulkanizaciju na visokim temperaturama i električki.



Sl. 13. Vulkanizacija uz prešanje. 1 kalup, 2 kaučuk za vulkanizaciju, 3 gornja ploča preše, 4 donja ploča preše, 5 pokretni stup

Automobilske se gume nakon konfekcioniranja (sastavljanja od različitih vrsta kaučuka, gumirane tkanine i čelične jezgre) oblikuju i vulkaniziraju u specijalnim automatiziranim prešama (sl. 14) s aluminijskim kalupima, koje se direktno ili indirektno zagrijavaju parom.

**Regenerirani kaučuk.** Istrošeni i otpadni gumeni proizvodi, u prvom redu istrošene automobilske gume, mogu se preraditi pomoću topline i kemijskih sredstava. Tako se dobiva kaučuku sličan proizvod, tzv. regenerirani kaučuk, koji je sastavni dio receptura za proizvodnju mnogih gumenih izrađevina, jer se takve smjese lakše homogeniziraju uz manji potrošak energije za miješanje, a proces vulkanizacije odvija se brže i sigurnije. Međutim, veći sadržaj regeneriranog kaučuka smanjuje otpornost na abraziju gumenog proizvoda.

Istrošeni gumeni proizvodi preradjuju se i vulkaniziraju uglavnom uobičajenim metodama i tehnikama koje se primjenjuju

u obradi prirodnog i sintetskog kaučuka. Od nekoliko procesa za proizvodnju regeneriranog kaučuka najpoznatiji su procesi mokre i suhe digestije i kontinuirani proces depolimerizacije. Tom se prilikom umreženi makromolekulski sustav depolimerizira pucanjem primarnih kemijskih veza bez gubitka prisutnog sumpora. *Mokra digestija* primjenjuje se za preradbu proizvoda s većim sadržajem tekstilnog vlakna (npr. rabljene automobilske gume). Sirovina usitnjena u čestice, veličine 0,5...1 cm, zagrijava se u 4...8%-tnej vodenoj otopini natrij-hidroksida (kada je sirovina prirodni kaučuk), odnosno u otopini metalnih klorida ( $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ , za obradu stiren-butadienskih kaučuka). Proces se odvija u autoklavima na temperaturi 180...200°C u vremenu 8...12 sati. Tokom procesa dodaju se omekšivači i sredstva za ubrzavanje procesa depolimerizacije. Omekšivači su obično aromatska, naftenska ili parafinska ulja, a kao sredstva za depolimerizaciju služe alifatski i aromatski merkaptoni, aromatski disulfidi, neki amini i drugi. Nakon hlađenja se omekšan proizvod ispira, provlači kroz dvovaljke, gdje se uklanja najveća količina vode, a zatim se suši. Povećanjem radnog tlaka i temperature (270...280°C) proces digestije sirovine bez tekstilnog vlakna može se skratiti na svega nekoliko minuta.



Sl. 14. Preš za oblikovanje i vulkanizaciju automobilskih guma

*Za suhu digestiju* potrebna je dobro usitnjena sirovina, pa se najveća količina energije troši u mlinovima za usitnjavanje. Nakon dodatka omekšivača i depolimerizirajućih reagensa, smjesa se u sloju od 15...20cm zagrijava nekoliko sati pod tlakom u horizontalnom autoklavu pregrijanom vodenom parom. Ohlađenoj se smjesi u specijalnoj miješalici dodaju pigmenti koji poboljšavaju kvalitetu proizvoda. Smjesa se zatim provodi kroz uređaje za homogenizaciju, a nakon toga kroz seriju dvovaljaka, iz kojih se izvlači traka debljine oko 1mm, slaze u slojeve od 2...3cm, reže u komade i pakira.

*Kontinuirani proces* odvija se u posebnim ekstruderima. Dobro usitnjenoj sirovini dodaje se omekšivač i depolimerizator, a zatim se smjesa mehanički obrađuje u ekstruderu nekoliko minuta na temperaturi oko 200°C. Kvaliteta proizvoda slična je kvaliteti dobivenoj drugim postupcima, ali je potrebno precizno kontrolirati trajanje i temperaturu procesa. Depolimerizirani proizvodi dorađuju se uobičajenim postupcima.

Primjena je regeneriranog kaučuka mnogostruka. U pojedinih formulacijama za automobilske gume regenerirani kaučuk zamjenjuje 20...30% izvornog kaučuka, a gume za lakšu vozila izrađuju se uglavnom samo od tog materijala. Pored toga proizvode se i gumeni tepisi, pedale i obojnici, a u pos-

ljednje se vrijeme regenerirani kaučuk upotrebljava kao lje-pilo, u smjesi s asfaltom kao gornji sloj cesta, igrališta i sl.

### PROIZVODNJA I POTROŠNJA KAUČUKA

Svjetska proizvodnja kaučuka iznosila je 1910. godine oko 11000t s plantaža i 83000t s neplantažnih područja. Međutim, zbog naglog razvoja automobilske industrije proizvodnja kaučuka u svijetu porasla je 1922. godine na 400000t (93% s plantaža), a 1940. na 1,4 milijuna tona (97% s plantaža). Prosječni porast potrošnje sintetskog kaučuka u razdoblju od 1964. do 1974. iznosio je 6,5% uključujući i relativno mali porast 1974. godine zbog energetske krize. Podaci o svjetskoj proizvodnji prirodnog i sintetskog kaučuka u posljednjih 10 godina prikazani su u tabl. 2. U 1976. najveći proizvođači

Tablica 2

PROIZVODNJA KAUČUKA U SVIJETU U RAZDOBLJU  
1968—1977 U Mt

Godina	Prirodni kaučuk	Sintetski kaučuk
1968.	2,69	4,21
1969.	2,99	4,75
1970.	3,10	5,05
1971.	3,08	5,22
1972.	3,13	5,57
1973.	3,51	6,32
1974.	3,44	6,11
1975.	3,25	6,50
1976.	3,48	7,25
1977.	3,80	8,40

Tablica 3

NAJVEĆE TVORNICE ZA PRERADBU KAUČUKA I IZRADBУ  
GUMENIH PROIZVODA U JUGOSLAVIJI

Proizvodač	Godina	Potrošak kaučuka t
Jugoslavenski kombinat gume i obuće, Borovo	1976.	14 761
»Tigar«, Pirot	1977.	17 860
»Rekord«, Rakovica	1976.	11 616
»Miloje Zakić«, Kruševac	1976.	6 121
»Ris«, Zagreb	1977.	8 152
»Balkan«, Suva Reka	1976.	3 480
Poduzeća SR Slovenije	1976.	7 292
	1977.	3 098
	1977.	3 945
	1976.	2 465
	1977.	3 065
	1976.	19 344
	1977.	19 752

prirodnog kaučuka bili su Malezija (1520000t), Indonezija (845000t), Tajland (400000t), Šri Lanka (150000t) i Indija (145000t). U proizvodnji sintetskog kaučuka u 1974. godini među prvih 10 zemalja bili su SAD (2516000t), Japan (857900t), Francuska (462700t), Velika Britanija (327400t), Savezna Republika Njemačka (324300t), Italija (250000t), Nizozemska (245300t), Kanada (208800t), Brazil (155200t) i Njemačka Demokratska Republika (139400t).

U Jugoslaviji se kaučuk ne proizvodi, već se sve potrebe namiruju uvozom. U 1977. uvezeno je 101718t kaučuka (37714t prirodnog i 64004t sintetskog kaučuka). Ukupna količina preradjenog kaučuka u Jugoslaviji bila je 1976. godine 68236t (25769t prirodnog i 42467t sintetskog), a u 1977. godini 85645t (33205t prirodnog i 52440t sintetskog). Najveće tvornice za preradbu kaučuka i izradbu gumenih proizvoda u Jugoslaviji navedene su u tabl. 3, a količine najvažnijih proizvoda u tabl. 4.

Tablica 4  
NAJVAŽNIJI GUMENI PROIZVODI JUGOSLAVENSKIH TVORNICA

Proizvod	Godina	
	1976.	1977.
Vanjske gume za osobne automobile, komada	—	40 000
Vanjske gume za kamione i autobuse, komada	359 000	375 000
Vanjske gume za traktore i poljoprivredne strojeve, komada	—	9 000
Unutrašnje gume, komada	387 000	442 000
Gumene cijevi, t	549	544
Gumeni sanitarni predmeti (uranjani), t	107	137
Gumeni sanitarni predmeti (prešani), t	173	179
Gumirana platna, t	773	685
Gumeni proizvodi za obuću, t	6 492	6 598
Gumeni galantrijski i zaštitni predmeti, t	312	282
Gumene čizme, pari	1 488 000	1 220 000

LIT.: S. Boström, Kautschuk-Handbuch, Berliner Union, Volume 1..5, Stuttgart 1958—1962. — H. J. Stern, Rubber: Natural and synthetic. Macmillan and Sons, London 1967. — J. P. Kennedy, E. Törnqvist, Polymer chemistry of synthetic elastomers. Interscience Publishers, New York 1968. — Encyclopedia of polymer science and technology. Interscience Publishers, New York 1970. — M. Morton, Rubber technology. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1973.

Z. Janović D. Štefanović