

16. A kaucsuk, poliizoprén, a gumi vulkanizálása

(1) Bevezetés

A kaucsuk az emberiség számára az egyik legfontosabb elasztomer. Az elnevezés a kecsuák „*ca-huchu*” kifejezéséből ered, ami könnyező fát vagy fakönnyet jelent. Beszélhetünk természetes, illetve mesterségesen előállított kaucsukról is.

A természetes kaucsukot elsősorban a mai Brazília területén található Amazonas folyó térségében őshonos kaucsukfa (*Hevea brasiliensis*) nedvéből nyerik, amely egy fehér, tejszerű, megdermedve kocsonyás anyag.

A mesterséges kaucsukot diének polimerizációjával állítják elő. A belőle készült gumi rugalmassága számtalan alkalmazási területet tesz lehetővé, ilyen például a gumiabroncs, gumicsövek, cipőtalpak, tömítések, különböző bevonatok.

(2) A kaucsuk felfedezése, története

A kaucsukot már időszámításunk előtt 1500 körül ismerték és használták az olmékok, későbbiekben pedig az inkák és aztékok is. Azonban csak eléggé korlátozottan alkalmazták, például labdák készítésére. A konkvisztádorok révén a kaucsuk eljutott Európába, ahol a pattogós labdák lenyűgözték az embereket, viszont a kaucsuk alkalmazásával kapcsolatban itt sem történt előrelépés.

Egy francia felfedező, Charles Marie de la Condamine 1736-os perui expedíciójáról küldött egy csomag kaucsukot vizsgálatra a párizsi Académie Royale des Sciences-nek (Királyi Tudományos Akadémia), Condamine a „latex” névvel illette az anyagot, hogy visszaadja annak tejszerű megjelenését. Három évtizeddel később Joseph Priestly, egy angol vegyész kezdte el népszerűsíteni a kaucsukot (angol nyelvterületeken „rubber”), mivel felfedezte, hogy a papírról eltávolíthatók vele a ceruzanyomok.

A kaucsuk felhasználásban Charles Macintosh ért el új mérföldkövet, amikor megalkotta 1824-ben az első vízálló esőkabátot. Ezt követően kezdett elterjedni a kaucsuk használata nemcsak esőkabátokban, hanem cipőkben és egyéb ruhadarabokban is. Az anyag alkalmazásainak azonban voltak korlátjai, hiszen melegben ragadóssá válik, hidegben pedig túlságosan merevvé.

Forradalmi áttörést Charles Goodyear ért el 1839-ben amikor egy véletlennek köszönhetően felfedezte a vulkanizálás nevű eljárást. Goodyear éveken keresztül kísérletezett a kaucsukkal, próbálkozott a kaucsukból zsákokat készíteni, azonban azok

gyorsan tönkrementek hőmérsékletváltozások hatására. Goodyear a kísérletei közben véletlenül egy kaucsuk-kén keveréket borított ki az éppen forró kemence tetejére, az így kezelt kaucsuk, a gumi, remek rugalmasságot mutatott, illetve a hőmérséklet változásával nem vált ragadóssá vagy merevvé.

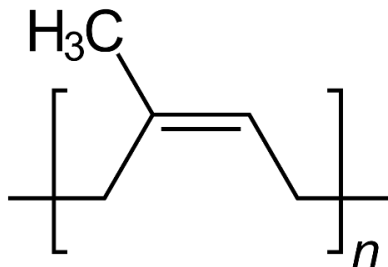
Az teszi szintén fontossá a felfedezést, hogy ez egy olyan kezelési módszer, ami az anyag egészére kihat, nem csak annak felületére, ellentétben az addig használt módszerekkel. Ennek köszönhetően egy skót feltaláló, John Boyd Dunlop 1882-ben létrehozhatta az első levegővel töltött gumiabroncsokat. A felfedezést követően hatalmas mértékben nőtt az igény a kaucsukra, így rohamosan növekedett a termelés mind Braziliában, mind Kelet-Ázsiában, ahova a britek telepítettek ültetvényeket.

Azonban hamarosan rájöttek, főleg később, a két világháború alatt, hogy ennyi természetes kaucsuk előállítása nem lehetséges, így szükség van annak mesterséges előállítására. Az első szabadalmaztatott szintetikus kaucsukot az izoprén polimerizációjával hozta létre Fritz Hofmann és csapata, az első butadiénből szintetizált gumit pedig Sergei Vasiljevich Lebedev készítette el, melyeket tömegesen használtak a háborúk alatt a természetesen kaucsuk hiánya miatt. Az 1930-as években szintén kifejlesztették a butadién-sztirol kaucsukot (SBR), a nitril kaucsukot (NBR) és a neoprént (1931, Dupont).

(3) Poliizoprén

A természetes kaucsuk lineáris szerkezetű, ~98,5% cisz-1,4 poliizoprénből, ~1% transz-1,4 poliizoprénből, és kis mértékben más szervesanyagokból tevődik össze. A láncokat 1-4 kapcsolódású izoprén monomerek alkotják. A természetes kaucsuk átlagos molekuláris tömege 10^6 g/mol körüli, a szintetikusé általában kisebb, akár 10^5 g/mol nagyságrendű.

A kaucsukot alkotó cisz-1,4 poliizoprén lánc szerkezete:



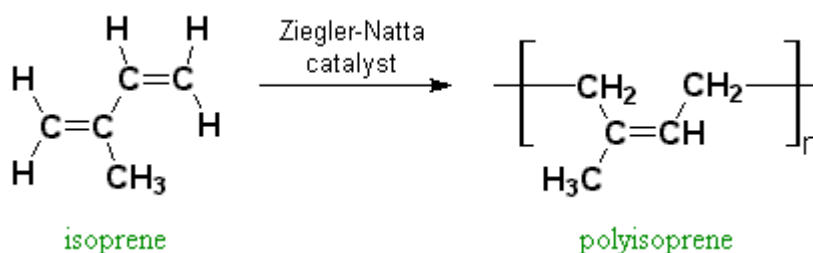
A kaucsuk egyedisége a nyújthatóságában és szívósságában rejlik, ami abban nyilvánul meg, hogy akár eredeti hosszának hét- vagy nyolcszorosára is kinyújtható majd képes visszatérni eredeti állapotába, anélkül, hogy károsodna. Alaphelyzetben a polimer láncok az anyagon belül rendezetlenek, a kaucsuk amorf állapotban van, nyújtás esetén azonban a

láncok többnyire szabályos, kristályos elrendeződést vesznek fel. Az átrendeződés nagyobb szilárdságot kölcsönöz a kaucsuknak, ezért „önerősítőnek” tekinthető.

Vannak az anyagnak nemkívánatos tulajdonságai is, hűtés hatására kikristályosodik (-25°C-on pár óra alatt), rideg és törékenyvé válik, melegítés hatására (50 °C felett) pedig ragadós lesz és vesz nyúlékonyságából. Szénhidrogén olajok hatására felduzzad és meggyengül, illetve a szén-szén kettős kötések érzékenyek az oxigénre és ózonra, amely az idő múlásával gyengülést és repedezésekhez vezet.

A mesterséges kaucsukot a kőolaj nafta frakciójának krakkolásával előállított izoprénből állítják elő. Az izoprén polimerizálása oldatfázisban történik, ahol használható anionos vagy Ziegler-Natta katalizátorok, majd a polimerizáció elvégzése után tisztítják a terméket. Az így előállított kaucsuk minősége általában rosszabb, mint a természetesé, azonban vulkanizáció után nincs számottevő különbség.

A reakció:



A poliizoprén alapú gumik számtalan tárgy alapanyaga, ilyen például a gumiabroncs, gumirugók, és lábbelik talp része.

Vannak olyan anyagok is, amelyekben a transz-1,4 izoprén monomerek vannak többségben, ilyen például a „balata” és a „guta-percha”. Ezek kristályosabb anyagok, így inkább bőrszerűek, például golfabdák felületéhez használják őket.

(4) Vulkanizálás

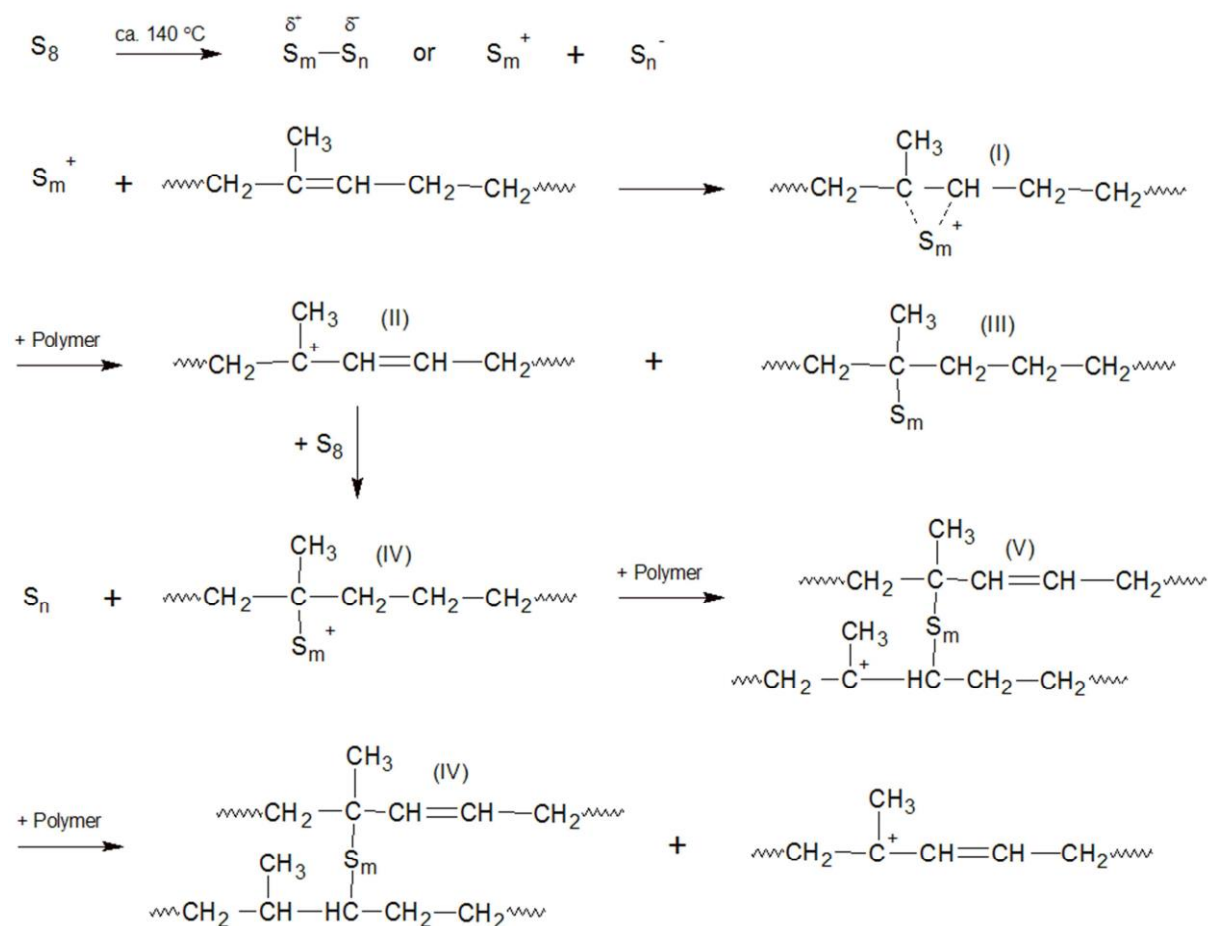
A vulkanizálás egy olyan folyamat mellyel természetes vagy mesterséges kaucsuk fizikai tulajdonságait tudjuk javítani. Az eljárás nagyobb szakítószilárdságot, fokozza a kopás és duzzadás elleni ellenállást, illetve az anyag nagyobb hőmérséklet tartományban marad rugalmas. Vulkanizálás során a kén nem csak elkeveredik, hanem kémiai reakcióba is lép a polimer láncokkal, összeköti azokat, ezzel térhálós szerkezetet képezve.

A vulkanizálás legegyszerűbb formája az a Goodyear által felfedezett eljárás, azaz kaucsuk kénrel való hevítése. Goodyear kísérletei alatt lejegyezte további anyagok,

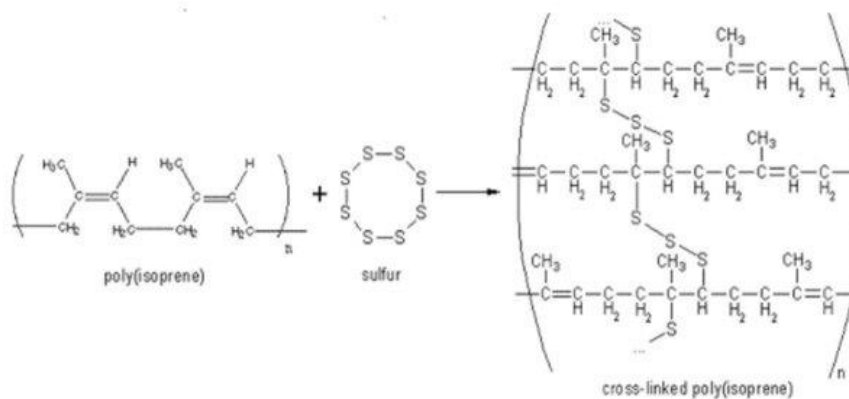
úgynevezett „gyorsítók” szerepét. Ezek olyan vegyületek, amelyek gyorsítják és/vagy alacsonyabb hőmérsékleten is lehetővé teszik a vulkanizálást, azaz katalizátorként működnek. Működési elvük általában az, hogy vegyületet képez a kénnel, amely így könnyebben reagál a láncokkal. Kezdetben cink- és magnézium oxidot, illetve ólom-karbonátot használtak e célra, majd a 20. század elején felfedezték, hogy az anilin sokkal hatékonyabb, így ezt használták az egészségügyi kockázatok ellenére is. Az anilint majd a Merkaptó-benzotiazol (MBT), és egyéb tiazol származékok váltják fel.

Manapság általában 140-180 °C-on történik a vulkanizálás, erre a célra kitalált kemencékben. A kén és gyorsítók mellett kormot és cink-oxidot adnak a keverékhez a fizikai tulajdonságok javítása érdekében emellett szintén fontos az antioxidánsok hozzáadása, amelyek fokozzák az ózon elleni védelmet.

A vulkanizálás folyamatának egyenletei:



Egy egyszerűbb ábra a hidak szemléltetésére:



Irodalomjegyzék, források:

1. Pukánszky Béla és Móczó János (2011): Műanyagok
2. <https://www.spc-group.com/rubber/history-of-rubber/>
3. <https://www.holzrubber.com/education/history-of-rubber/>
4. <https://www.britannica.com/science/polyisoprene>
5. <https://www.britannica.com/technology/vulcanization>
6. <https://www.britannica.com/technology/accelerator>
7. https://ijoer.com/assets/articles_menuscripts/file/IJOER-FEB-2018-6.pdf