

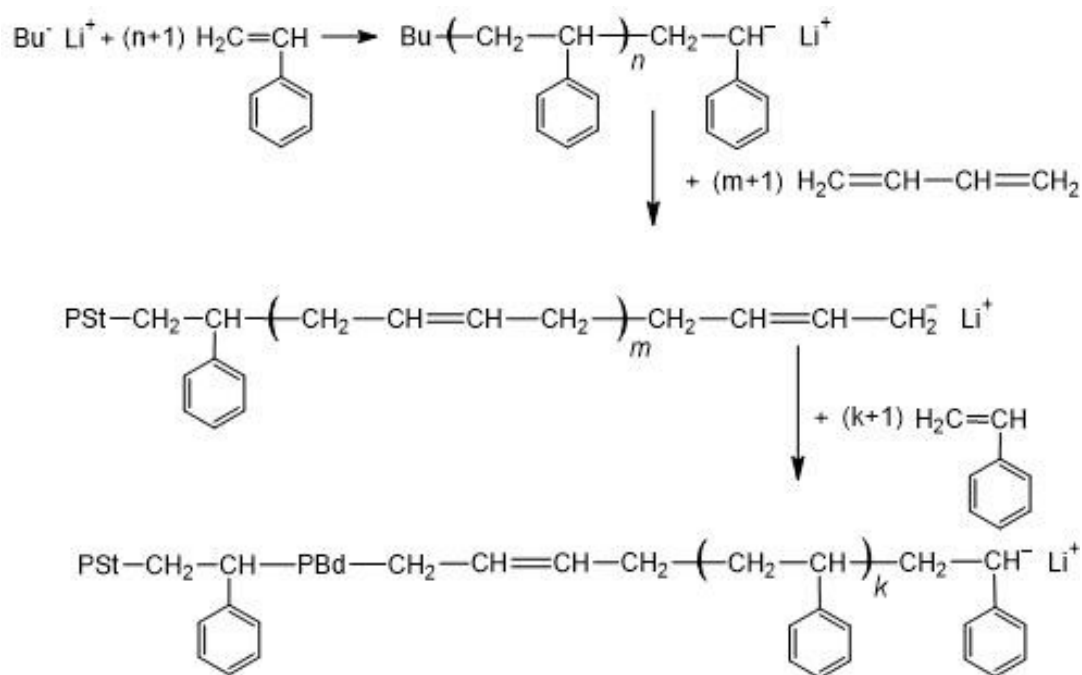
**Sztirol-butadién kopolimerek (műgumik) (előállításuk reakcióegyenlettel,  
tulajdonságaik, feldolgozásuk, alkalmazásaik)**

A sztirol-butadién kopolimerek elasztomer típusú polimerek, azaz lineáris láncszerkezetű alifás polimerek, amelyek üvegesedési hőmérséklete szobahőmérséklet alatt van. A szóban forgó polimer egy műgumi, ami a telítetlen kettős kötések térhálósításával készül. A gumik térhálósűrűsége kisebb, mint a hőre keményedő műanyagoké, ezért maradnak rugalmasak, mivel az alifás láncok hajlékonyak.

Értelemszerűen sztirolból és butadiénből készül ez a kopolimer, és érdemes szót ejteni a monomerek előállításáról is. A sztirol gyártására több ipari megoldás is létezik, de nagyrészt etil-benzol katalitikus dehidrogénezését alkalmazzák. Ezek a katalizátorok régen  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  rendszerek voltak, később pedig vas-oxid rendszereket vezettek be erre a célra, de használhatók magasabb kitermelést biztosító, vagy kifejezetten sztirolszelektív katalizátorok is. A reakcióban természetesen keletkeznek melléktermékek is, benzol, toluol, hidrogén, és egyéb kátrányszerű anyagok is. Reakció után az elegyet gyorsan lehűtik, majd polimerizációs inhibitorok hozzáadása mellett desztillálják. Mivel az etil-benzol ( $136\text{ }^\circ\text{C}$ ) és a sztirol ( $145\text{ }^\circ\text{C}$ ) forráspontja nagyon közel van egymáshoz, ezért a magas tisztaságú sztirol, ami a polimerizációhoz szükséges, költségesebb.

A butadién előállítása leginkább kőolajipari eljárásokkal történik. Régebben használatos volt egy 4 lépéses eljárás, amiben acetilén volt a kiindulási anyag, ezt acetaldehiddé alakították, aztán acetaldollá, Ni-katalizátor mellett 1,3-butándiollá, és végül dehidratálták. A korszerű előállítás azonban jelenleg petrokémiai eljárásokkal történik. Ebben az esetben a  $\text{C}_4$  frakcióból izolálják a butadiént. Természetesen az alapanyagok összetétele változó, de elmondható, hogy a benzin gyártására szolgáló hőbontás  $\text{C}_4$  frakciójában több butadién található, mint a földgáz hőbontása során.

A sztirol-butadién kopolimerek blokk kopolimerek, amelyek gyökös vagy anionos mechanizmussal keletkeznek. Általában a blokk kopolimereket, így ezt is, ideális élő anionos polimerizációval állítják elő. Az ideális élő anionos polimerizáció akkor valósul meg, ha a két monomer reaktivitása nagyon különböző, mivel ilyenkor az egyik monomer gyorsan elkezd fogyni, a lánc gyorsan növekszik. Amikor az első monomer elfogy, elkezd beépülni a második monomer, így ez adja a második blokkot, majd ezután az egész folyamat előről kezdhető. A sztirol-butadién-kopolimer reakcióegyenlete:



1. ábra: Az ideális élő anionos polimerizáció reakcióegyenlete.

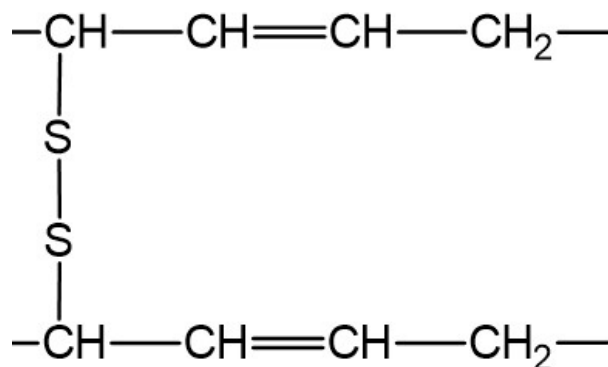
A sztírol-butadién kopolimereket általában emulziós polimerizációval gyártják. Ez az eljárás vizes közegben zajlik, a monomereket emulgeátorokkal (pl.: zsírsav, vagy szulfonsavak) diszpergálják a vizes oldatba, és a polimerizációt a vízbe adagolt iniciátorral indítják el, tehát fontos, hogy ebben az esetben csak vízzoldható iniciátorok használhatók. Az emulzió összetételét tekintve tartalmaz micellákat, polimer szemcséket, amelyeket a monomerek folyamatos bekapcsolódása növel, valamint monomer cseppeket. A polimerizációs folyamat a micellákban zajlik, amelyeket a monomercseppekből diffundáló monomerek töltenek újra, mindaddig, amíg el nem fogynak, ami a reakció végét jelenti. Ennek a módszernek az előnyei, hogy a polimerizációs hő gyorsan elvezetődik, valamint, hogy az emulgeátor mennyiségének változtatásával szabályozható a reakciósebesség, és a molekulatömeg.

A kopolimerekben a monomerek aránya változtatható, így a sztírol-butadién-kopolimer esetében is. Az iparban a butadién-sztírol arányát a leggyakrabban 10-50% között variálják, de vannak eltérő összetételű változatok is. Ezen kívül fontosak az eljárás körülményei is, így a különböző arányú polimerek különböző tulajdonságokat mutatnak. A gyártás körülményeit tekintve beszélhetünk „meleg” és „hideg” polimerizációról. A „meleg” polimerizációt 50 °C-on végzik, 5-6%/h konverziósebességgel, 70-75%-os kitermelésig. (Nagyobb konverzió esetén nagyon leromlana a minőség.) A „hideg” polimerizációt 5 °C-on végzik, és 60%-os konverzióig mennek el, 12-15 óra alatt.

A sztírol-butadién kopolimerek kedvező tulajdonságai a polisztirollal összehasonlítva látszanak jól. Ezen módszer kidolgozása előtt egy nagy probléma volt, hogy a polisztirolnak az ütésállósága nagyon gyenge, azaz törékeny. Ezt több módszerrel próbálták megszüntetni, (pl.: lágyítók, nagyobb moltömeggel, töltőanyagokkal) de a kopolimerizáció bizonyult a legjobb megoldásnak. Az SBR-nek rövidített műgumi a leggyakoribb gyártott változata a sztírol-butadién kopolimernek, ennek 25-30%-os a sztíroltartalma, és ennek a leginkább gumyszerűek a tulajdonságai, lágy és rugalmas, lágyuláspontja alacsonyabb a polisztirolénál. Ha növeljük a sztíroltartalmat, a lágyág és a rugalmasság egyre inkább csökken, a tulajdonságok kezdenek hasonlítani a polisztirolra.

A feldolgozóiparnak többféle összetételű terméket forgalmaznak, ezek közül néhány kerül említésre itt. A BUNA SB BVC 20-30% sztíroltartalmú, további hőkezelésre szorul, mert nem elég képlékeny, hogy a szokásos gumiiipari eszközökkel feldolgozható legyen. Ugyanilyen sztíroltartalommal kapható olajban duzzasztott termék is, SZKSZ-30AM, vagy BUNA SO néven forgalmazzák. Az ilyen eljárással készült műkaucsukhoz bizonyos duzzasztó hatású olajokat adnak hozzá, amikkel homogén, könnyen formázható anyagokká dolgozhatók össze, így hőkezelés nélkül is feldolgozható. A 40-50%-os sztíroltartalmú sztírol-butadién kopolimerek SZKSZ-50, BUNA SS, AMERIPOL 1013, és POLYSAR SS néven kaphatók. Feldolgozás előtt vagy hőkezelésre, vagy hengerszéken történő gyúrára van szükségük, mivel a nagyobb sztíroltartalom miatt kevésbé gumyszerű az anyag, tehát kevésbé rugalmas. A legmagasabb sztíroltartalmú termékeket DURANIT 10 vagy LIPOLIT néven találhatjuk meg. Ezek már 70-90%-os sztíroltartalommal rendelkeznek, így kaucsuk jellegük már csaknem teljesen elveszett, általában csak segédanyagként, vagy tömegnövelésre használják.

A kopolimerekből ezután gumitermékeket kell gyártani, és mint ahogyan láthatjuk a nyers termékek egyéb feldolgozásra szorulnak. A leggyakrabban alkalmazott eljárás a gumiiiparban a vulkanizálás, vagy térhálósítás. A módszer kidolgozaskor kizárólag kénnel történt a vulkanizálás, később megjelent a gyökös vulkanizálás is. A kénes térhálósítás során a láncokra beépül egy kénatom, és két kénatom között alakul ki egy kötés, összekötve ezáltal a két láncot. (2. ábra) Gyökös vulkanizálaskor oxidálószer, vagy gyökös iniciátor lehasít egy hidrogénatomot a kettős kötésre nézve  $\alpha$ -helyzetben lévő szénatomról, így ott kialakul egy gyök, ami aztán más láncok elsősorban kettőskötéseivel reakcióba lép, és így alakul ki a térháló. Gyakrabban alkalmazzák az iparban a kénes vulkanizálást, így a sztírol-butadién kopolimerek esetében is. A keverék, amit használnak tartalmaz elsősorban természetesen ként, de egyéb kénforrásokat is, olyan anyagokat, amelyek felgyorsítják a térhálósodás folyamatát, ZnO-ot, amely aktivátorként szolgál, és egyéb adalékokat.



2. ábra: A kénes térhálósodás vázlata.

Az ipari gumik, főleg a műszaki felhasználásúak, nagyon sok esetben tartalmaznak töltőanyagokat, mivel növelik a merevséget, a hőállóságot, és az alaktartósságot. Ennek oka, hogy a töltőanyagok általában gócképző hatású anyagok, ezzel megváltoztatják az eredeti polimer szerkezetét. A töltőanyagokat két csoportba lehet osztani, aktív, és inaktív töltőanyagokra. A leggyakrabban használt anyag a korom, ami az aktív töltőanyagok közé tartozik. Többféle létezik belőle, de elmondható, hogy a szemcseméretük kicsi, és a fajlagos felületük nagy, minden esetben. Ezekre a folyamatokra nagy szükség van az iparban, mert a megfelelő térháló nélkül a gumitermékek öregedni fognak, ugyanis a kettős kötések a levegő oxigénjére nagyon érzékenyek.

A kész gumitermékeket ezután nagyon sokrétűen lehet alkalmazni, lévén a különböző összetételek különböző tulajdonságúak. Az olajban duzzasztott műgumiból extrudált tárgyakat, cipőtalpat, és műszaki termékeket gyártanak. A 40-50%-os sztiroltartalmúakat csövek, tömlők, kábelbevonatok előállításra használják. Még a nagyon magas sztiroltartalmú LIPOLIT-nak is van ipari alkalmazása, linóleumpadlók kötőanyagaként használják. Ezen kívül bizonyos gyártók egészen specifikus összetételekkel is dolgoznak, ilyen például a 75% butadién – 25% sztirol összetételű BUNATEX K 60 amit fonalimpregnálásra használnak, illetve a 10% butadién – 90% sztirol összetételű DURANIT MPD 334 amit habgumi keménységének növelésére állítanak elő.

A fenti példák mellett a gumigyártás kb. 70%-át a gumiabroncsgyártás teszi ki, tehát a legtöbb műgumi ilyen célokra, és ehhez megfelelő összetétellel készül. A gumiabroncsok bonyolult szerkezetek, és nagyon sokféle műgumiból állnak, hiszen sok feltételnek kell megfelelniük, hogy az autók, és egyéb munkagépek biztonságosan közlekedjenek, ne öregedjen gyorsan a gumiabroncs.

Irodalomjegyzék:

1. Pukánszky Béla, Móczó János: Műanyagok, Budapest, 2011
2. Kovács Lajos: Műanyag zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979
3. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe: Ipari szerves kémia (fordítás: Zsádon Béla)  
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1993