

Sistemi za umrežavanje pojedinih kaučuka

Specifične formulacije za umrežavanje kaučuka predstavljaju osnovu za dobijanje odgovarajućeg materijala. Svaka vrsta kaučuka zahteva određene sastojke, kao što su sredstvo za umrežavanje, ubrzivači i usporivači reakcije, donori sumpora i drugi dodaci kaučukovim smesama.

Prirodni kaučuk (NR)

Kao sredstvo za vulkanizaciju prirodnog kaučuka najviše se koristi sumpor. Uobičajeni udeli su u zavisnosti od primenjenog sistema sumporne vulkanizacije i iznose: 2,0-3,5 phr (za konvencionalni sistem); 1,0-1,7 phr (za semi-EV sistem) i 0,4-0,8 phr (za EV-sistem).

U principu, sa smanjenjem udela sumpora (na račun povećanja udela ubrzivača) povećava se otpornost na starenje vulkanizata. Odnosno, sa povećanjem udela sumpora (na račun smanjenja udela ubrzivača) dobijaju se vulkanizati viših modula i veće krutosti, dok se sa smanjenjem udela sumpora dobijaju vulkanizati nižih modula i bolje otpornosti na starenje. Ova otpornost se još više povećava dodatkom antidegradanata.

Vrsta i udeo ubrzivača mogu da se menjaju radi postizanja brže ili sporije vulkanizacije. Izbor ubrzivača utiče na prirodnu sulfidnu premošćenja, od čega zavise toplotna otpornost, otpornost na formiranje pukotina usled zamora i otpornost na starenje vulkanizata. Najčešće se kao ubrzivači koriste tiazoli (zajedno sa sekundarnim ubrzivačem na bazi gvanidina), tiurami i sulfenamidi. Za obezbeđenje visoke otpornosti na starenje, odnosno otpornosti na temperaturu iznad 121 °C kod crnih smesa može se koristiti receptura na bazi tiurama, npr. 3 phr TMTD ili 3,7 phr TETD (bez sumpora).

Bazna receptura na bazi NR (phr) je: NR - 100; sumpor - 3; ZnO - 5; bis(2,2'-benzotiazolil)disulfid MBTS - 1,0; stearinska

kiseline - 1,0; BLE-25 (produkt reakcije difenilamina i acetona) - 1,0. Smesi se dodaju punila, pigmenti, omekšivači, ekstenderi i sl.

Kod pripreme smesa na bazi prirodnog kaučuka, tipični odnosi ubrzivač/sumpor jesu sledeći:

- Za protektore pneumatika: 0,5-0,7 phr ubrzivača sulfenamida (npr. CBS, TBBS) na 100 delova kaučuka, sa 2,75-1,75 phr sumpora; za više temperature vulkanizacije (npr. 177 °C) koriste se udeli od 2 phr TBBS sa 1 phr sumpora ili 1 phr donora sumpora, kao što je na primer ditioldimorfolin;
- Za zaptivke, gumene valjke, automobilske delove i slične artikle, punjene čađima: 0,2 phr ubrzivača TMTD, ZMDC, TETD ili TMTM, sa 3 phr sumpora.

Cink-oksidi se u zavisnosti od upotrebljenog ubrzivača može izostaviti, ali i koristiti sa smanjenim udelom od npr. 1 phr, ukoliko se žele transparentni vulkanizati.

Udeli masnih kiselina u NR vulkanizatima uobičajeno su 1-2 % težinskih. Udeli od 3 % ili više koriste se za smese punjene čađima.

U rastvornim EV-sistemima vulkanizacije prevazilaze se neki od problema vezani za klasične EV-sisteme. Time se dobijaju vulkanizati veće čvrstoće i veće otpornosti na zamaranje pri povišenim temperaturama.

Moguća receptura na bazi NR kaučuka je: 1,2 phr ubrzivača MBS, 0,5 phr donora sumpora TBTD, 0,5 phr sumpora i korišćenje cink-2-etil-heksanoata umesto stearinske kiseline. Sa efikasnim EV-sistemima vulkanizacije dobijaju se vulkanizati

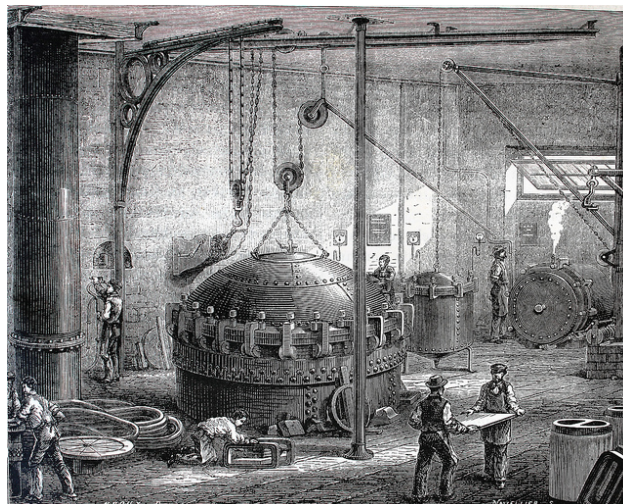
Od vremena kada je Charles Goodyear 1839. uspeo da izvrši prvu vulkanizaciju kaučuka, prošlo je 175 godina. Sumpor, koji je tada otkrio, ostao je i danas jedno od najvažnijih sredstava za izvođenje umrežavanja kaučuka

sa monosulfidnim premošćenjima, te time i sa maksimalnom otpornošću na termičku oksidaciju i reverziju.

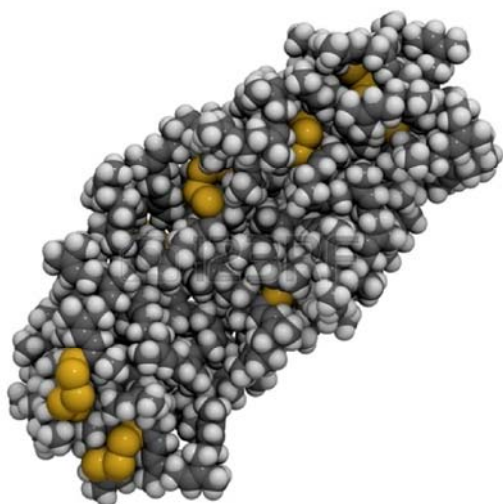
Stiren/butadienski kaučuk (SBR)

SBR kaučuk uglavnom se vulkanizuje sumporom, a mogu se koristiti i neka druga sredstva za vulkanizaciju (dikumilperoksid, trinitrobenzen i sl.). U poređenju sa peroksidnim umrežavanjem, smese na bazi SBR kaučuka (takođe i na bazi NBR kaučuka) koje se umrežavaju sumporom imaju niže viskozitete i kraće optimalno vreme vulkanizacije.

Uobičajeni udeli sumpora za smese sa čađi su 1,5-2,0 phr, odnosno 3-4 phr za smese bez čađi. Kao kod prirodnog kaučuka, sa smanjenjem udela sumpora povećava se otpornost SBR



Rana industrijska faza u preradi kaučuka



Umreženi kaučuk

vulkanizata na starenje, posebno na povišenim temperaturama.

Primenom donora sumpora, kao što je na primer tiuram TMTD u efikasnim EV sistemima, postižu se još bolji efekti. U principu je za umrežavanje SBR-a potrebno manje sumpora nego kada se radi o prirodnom kaučuku. Osim toga, za umrežavanje SBR kaučuka mogu da se koriste i tiuram-disulfidi zajedno sa ZnO.

S obzirom da SBR sporije vulkanizuje u odnosu na NR, potrebno je koristiti veće udele ubrzivača. Uobičajeno se kao ubrzivači koriste: tiazoli MBT i MBTS; sulfenamidi CBS i TBBS (sa udelima 1-1,25 phr); tiuram DPTT; ditiokarbamati ZBEC, TDEC, ZDMC, ZDEC, ZDBC; gvanidini; kao i kombinacije npr. sulfenamida sa tiuramima i gvanidinima. Tako se, na primer, gvanidini DPG i DOTG uglavnom koriste kao sekundarni ubrzivači sa tiazolima ili sulfenamidima, jer im je efikasnost, ako se sami koriste, znatno manja kod SBR-a u odnosu na NR kaučuk.

Kod proizvodnje protektora pneumatika mogu da se koriste kombinacije: 1,5 phr ubrzivača CBS sa 2 phr sumpora; 1,2 phr ubrzivača TBBS sa 1,75 phr sumpora; ili 0,9 phr ubrzivača CBS sa 0,15 phr donora TMTD. Za izradu tehničke robe može da se koristi kombinacija: 1,5 phr MBTS, 0,3 phr DPG i 2 phr sumpora.

Osim toga, za umrežavanje SBR kaučuka mogu da se koriste i kombinacije sumpora i peroksida,

čime se postiže poboljšanje većine mehaničkih svojstava vulkanizata (usled povećane gustine umrežavanja), kao i toplotna otpornost.

Poliizoprenski kaučuk (IR)

Za vulkanizaciju poliizoprenskog kaučuka (IR) zbog njegove sličnosti u pogledu hemijske strukture sa prirodnim kaučukom, generalno važe slična pravila u pogledu primene sredstava za umrežavanje i ubrzivača.

Udeo sumpora kod smesa bez punila iznosi 1,75-2 phr, dok se kod punjenih smesa koriste udeli 2,25-3,25 phr sumpora.

Za vulkanizaciju mogu da se koriste i donori sumpora kao što su tiurami TMTD i DPTT, čime se dobijaju vulkanizati povećane otpornosti na starenje.

Uobičajeno se koriste neki ubrzivači kao što su: primarni ubrzivači sulfenamidi CBS i TBBS (0,6-0,8 phr), dok se kao aktivatori koriste tiurami TETD, TMTM i drugi (0,2-0,4 phr).

Najčešće je za postizanje istog stepena umrežavanja potrebno da se doda oko 10 % više ubrzivača, nego što je to potrebno kod prirodnog kaučuka.

Stearinska kiselina se dodaje sa udelima 2-3 phr, ili se koristi 1-2 phr cink-laurata. Cink-oksidi se uobičajeno dozira sa udelima 3-5 phr.

Butilni kaučuk (IIR)

Kao sredstva za umrežavanje butilnog kaučuka (IIR) mogu da se koriste: sumpor (2 phr), donori sumpora, dioksidi i dinitrozo jedinjenja, kao i smolna jedinjenja.

Ako se koristi sumpor, ubrzivači su gotovo bez izuzetka tiurami (DPTT) i ditiokarbamati (ZBEC, TDEC, ZDMC, ZDEC, ZDBC). Za unutrašnje pneumatike uobičajeni su udeli od 1 phr ubrzivača tiurama TMTD, 0,5 phr MBT i 1,5 phr sumpora uz dodatak 5 phr cink-oksida.

Za proizvodnju presovanih artikala otpornih na toplotu preporučuju se udeli od 2 phr TMTD i 2 phr donora sumpora DTDM. Cink-oksidi povećavaju otpornost na starenje vulkanizata.

Kao sredstva za umrežavanje butilnog kaučuka mogu da se koriste i p-benzohinondiksidi i njegovi dibenzoil derivati u prisustvu oksidacionih sredstava kao što je npr. oksid olova. Dobijeni vulkanizati se odlikuju superiornim električnim svojstvima, otpornošću na toplotu i otpornošću na dejstvo ozona, i primenjuju se u kablovskoj industriji.

Uobičajeni udeo p-hinondioksima je 2 phr, dok je udeo dibenzoil-p-hinondioksima 6 phr. Kao aktivator za p-hinondioksime se koristi bis(2,2'-benzo-tiazolil)disulfid, dok se za aktiviranje dibenzoil-p-hinondioksima koristi crveni oksid olova.

Umrežavanje butilnog kaučuka sa fenol-formaldehidnim smolama sporije je u odnosu na sumpornu vulkanizaciju, ali se postiže mnogo veća sigurnost u odnosu na produženo trajanje vulkanizacije. Vulkanizati imaju ekstremno dobru toplotnu otpornost. Kao aktivatori vulkanizacije koriste se SnCl₂, hlorsulfonovani polietilen, halogenovani butil kaučuci itd. U slučaju korišćenja organskih halogenih aktivatora potrebno je da se koristi i cink-oksidi (5 phr), dok je udeo fenol-formaldehidne smole 10 phr.

Halogenovani butilni kaučuci (CIIR, BIIR)

Ovi kaučuci, odnosno hlorbutilni (CIIR) i brombutilni (BIIR) kaučuci mogu da se umrežavaju na više načina, i to: sumporom uz organski ubrzivač, donorom sumpora, p-hinondioksima, fenol-formaldehidnim smolama, cink-oksidiom i magnezijum-oksidiom sa organskim ubrzivačima, peroksidima itd.

Ovi kaučuci zadržavaju većinu dobrih svojstava butilnog kaučuka, osim otpornosti na vlagu. Prednost su im veća brzina i veće mogućnosti umrežavanja u odnosu na IIR kaučuke.

CIIR sadrži 1,2 mas. % hlora, dok BIIR sadrži oko 2 mas. % broma. Mogu da se kovulkanizuju

sa kaučucima visoke nezasićenosti.

Cink-oksidi u prisustvu stearinske kiseline umrežavaju BIIR i CIIR, i može da se koristi sam ili u kombinaciji sa ubrzivačima na bazi tiazola MBTS ili tiurama TMTD. Uobičajeni udeli za umrežavanje CIIR su 3-5 phr cink-oksida sa 0,3-0,5 phr magnezijum-oksida, a za umrežavanje BIIR 3-5 phr cink-oksida.

Polibutadienski kaučuk (BR)

Kao sredstvo za vulkanizaciju polibutadienskog kaučuka (BR) najčešće se koristi sumpor. Uobičajeni udeli sumpora za BR jesu: 1,4-1,5 phr (ako je smesa na bazi samo BR kaučuka); 1,75 phr za mešavinu SBR (65 %) i BR (35 %); 2 phr za mešavinu NR (65 %) i BR (35 %).

Uobičajeni ubrzivači su sulfenamidi (TBBS, DCBS) sa tipičnim udelima 0,8-0,6 phr (za udele sumpora od 1,75 phr i 2 phr), ili tiazoli. Sekundarni ubrzivači za BR kaučuk jesu ditiokarbamati, tiuramdisulfidi, gvanidin DPG, sa udelima od oko 0,1-0,2 phr.

Generalno, za umrežavanje BR kaučuka potrebni su veći udeli ubrzivača i manji udeli sumpora u odnosu na NR smese.

Kao aktivator se koristi ZnO (sa udelom 3-5 phr) u kombinaciji sa masnom kiselinom (2-3 phr).

Akrilonitril/butadienski (nitrilni) kaučuci (NBR)

Sistemi za vulkanizaciju akrilonitril-butadienskog (nitrilnog) kaučuka (NBR) na bazi su sumpora, i ređe na bazi peroksida, p-hinondioksima, fenol-formaldehidnih smola, metalnih oksida i sl.

NBR vulkanizati se odlikuju dobrom toplotnom otpornošću, odličnom postojanošću na masti, ulja i goriva, UV-stabilnošću, otpornošću na abraziju itd.

NBR kaučuci mogu da se mešaju sa NR kaučukom, a takođe i sa PVC-om, fenol-formaldehidnim smolama i sl. Najčešće se koriste za proizvodnju gumenotehničke robe. Sa povećanjem

sadržaja akrilonitrila u NBR-u, opadaju fleksibilnost i elastičnost na niskim temperaturama, kao i propustljivost gasova, dok se povećavaju tvrdoća i zatezna jačina. Najčešće sadržaj akrilonitrila iznosi 28-38 masenih %.

Uobičajeni udeli sumpora za vulkanizaciju NBR-a iznose 1-1,75 phr (smese sa čađi), odnosno 2-3 phr (bez čađi).

Zajedno sa sumporom koriste se aktivatori (ZnO i stearinska kiselina) i ubrzivači. To su najčešće: tiazoli, sulfenamidi, tiourea, gvanidini, ditiokarbamati, tiurami i sl., ili njihove kombinacije.

Potrebne su veće količine ubrzivača nego što je to slučaj kod prirodnog kaučuka. Pri sumpornoj vulkanizaciji koriste se sledeće moguće kombinacije:

- 1,5 phr sumpora i 0,5-1,0 phr ubrzivača na bazi tiazola MBTS;
- 1,5 phr sumpora i 0,2 phr tiurama TMTM za povećanje sigurnosti prerade;
- 1,0 phr sumpora i 0,6 phr tiurama TMTM kao dobra kombinacija za opšte namene;
- 0,2 phr sumpora, 2 phr sulfenamida CBS, 1,5 phr tiurama TETD i 1,5 phr TMTD za zahteve veće otpornosti na toplotu;
- 0,75 phr sumpora, 1,5 phr CBS i 2 phr TMTD za presovane artikle;
- 0,5 phr sumpora, 2 phr TMTM i 2 phr MBTS za ekstrudirane artikle.

NBR vulkanizati dobijeni korišćenjem sumpora ne odlikuju se dobrom toplotnom otpornošću, te



Sastojci kaučukove smese

se umrežavanje NBR-a često odvija i korišćenjem donora sumpora kao što je npr. TMTD.

Kao aktivatori vulkanizacije koriste se ZnO sa udelima 2-5 phr i stearinska kiselina 0,5-1 phr.

Hidrogenovani NBR kaučuk (HNBR)

Za umrežavanje hidrogenovanog NBR kaučuka (HNBR), zbog njegove zasićene strukture, uglavnom se koriste peroksidi. Jedan od korišćenih peroksida je i 1,4-bis-(terc-butilperoksi-izopropil)benzen.

Hloroprenski kaučuk (CR)

Vulkanizacija hloroprenskih kaučuka može da se izvede sa različitim sistemima ubrzivača u širokom temperaturnom opsegu.

Kao sredstva za vulkanizaciju CR kaučuka često se koriste cink-oksidi i magnezijum-oksidi, pri čemu MgO ima ulogu i usporivača. Uobičajeni udeli su 1-4 phr MgO i 5 phr ZnO. Prisustvo čađi ubrzava umrežavanje. Prisustvo ZnO obezbeđuje bolju otpornost na starenje i toplotu CR vulkanizata.

Tiurami TMTD i TMTM se koriste kao ubrzivači, a TMTD može da se koristi i kao usporivač kada je kao sredstvo za umrežavanje upotrebljena etilen-tiourea. TMTM se koristi u kombinaciji sa gvanidinom DPG i sumporom. Ostali usporivači za CR kaučuke jesu tiazoli MBT i MBTS.

Hloroprenski kaučuk modifikovan sumporom može da se umrežava sa ZnO i MgO bez dodatka ubrzivača. Međutim, brzina





Finalni proizvodi od umreženog kaučuka

umrežavanja može da se poveća dodatkom organskih ubrzivača kao što je npr. etilen-tiourea.

Etilen/propilenski kaučuci (EPDM)

Uobičajeni sistemi umrežavanja za etilen/propilenske kaučuke (EPDM) na bazi su kombinacije sumpora i ubrzivača, kombinacije p-hinondioksima i dibenzoil-p-hinondioksima, kao i smolnih jedinjenja. Takođe, primenjuje se i umrežavanje sa peroksidima ili radijacijom.

Često korišćen sistem je na bazi tiurama TMTD zajedno sa tiazolom MBT. Za brže umrežavanje dodaje se i ditiokarbamat (npr. ZDBC).

Tipični sistem za umrežavanje je na bazi kombinacije: 0,5 phr tiazola, 1,5 phr ditiokarbamata (ZBEC, TDEC, ZDMC, ZDEC i ZDBC) ili 1,5 phr tiurama (TMTD, DPTT) i 1,5 phr sumpora.

Kod presovanih artikala javlja se iscvetavanje, ali ne i kod artikala koji se umrežavaju u pari.

Sa tipičnim udelima 1,5-2 phr sumpora, nivo doziranja ditiokarbamata i tiurama (ZDMC, ZEDC, TMTD, TETD, TMTM) mora da bude ispod 0,8 phr kako bi se sprečilo iscvetavanje. Inače, nivoi ZBDC i DTDM su 2 phr. Za brzu vulkanizaciju koristi se kombinacija od 1,5 phr MBTS, 0,75 phr TMTD, 0,75 phr DPTH i 1,5 phr sumpora.

Razvijeni su i novi sistemi za umrežavanje nezasićenog EPDM kaučuka na bazi aktivatora cink-diamin-di-izocijanata i kombinacije ubrzivača 2-merkaptobenzotiazola

MBT, dibutilditiofosfata i cink-dibenzilditiokarbamata ZBEC. Time se postižu dobra svojstva EPDM-a, poboljšanje otpornosti na zaostalu pritisnu deformaciju, i slično, a pri vulkanizaciji se ne stvaraju kancerogeni nitrozamini.

Zasićeni etilen/propilen kopolimeri

Za umrežavanje zasićenih EPM-kopolimera koriste se peroksidi, i to uglavnom

dikumil-peroksid. Sulfenamid CBS je najaktivniji sulfenamid kod EPDM-a, a kao sekundarni ubrzivač koristi se gvanidin DPG, i to kod EPDM-a kod koga je treći monomer etiliden-norbornen.

Za više temperature umrežavanja mogu da se koriste i sledeći raspoloživi sistemi: 3 phr MBTS, 0,7 phr TMTD, 1,5 phr ZDBC, 0,7 phr DTDM i 0,3 phr sumpora; ili 0,7 phr TMTD, 0,7 phr TETD, 0,7 phr DPTH, 2 phr DTDM i 0,3 phr sumpora.

Dibenzoil-p-hinondioksim i crveni oksid olova obezbeđuju dobro umrežavanje i dobru toplotnu otpornost.

Borko Mijucić

Korišćene skraćenice:

CBS	N-cikloheksil-2-benzotiazilsulfenamid, ubrzivač vulkanizacije na bazi sulfenamida
CTP	N-cikloheksiltioftalimid, usporivač vulkanizacije
DCBS	N,N-diciklo-2-benzotiazilsulfenamid, ubrzivač vulkanizacije na bazi sulfenamida
DETU	dietilentiourea, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiouree
DOTG	N-N'-di-o-tolilgvanidin, ubrzivač vulkanizacije na bazi gvanidina
DPG	N-N'-difenilgvanidin, ubrzivač vulkanizacije na bazi gvanidina
DPTT	dipentametiltiuramtetrasulfid, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiurama i donor sumpora
DPTU	N,N'-difeniltiourea, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiouree
DTDM	ditioldimorfolin, dimorfolildisulfid, donor sumpora
MBS	2-morfolintio benzotiazol, ubrzivač vulkanizacije na bazi sulfenamida
MBT	2-merkaptobenzotiazol, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiazola
MBTS	dibenzotiazildisulfid, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiazola
NDBC	nikl-dibutilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
NDPA	N-nitrozodifenilamin, usporivač vulkanizacije
OTBG	o-tolilbigvanidin, ubrzivač vulkanizacije na bazi gvanidina
PTA	anhidrid ftalne kiseline, usporivač vulkanizacije
TBBS	N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamid, ubrzivač vulkanizacije na bazi sulfenamida
TBTD	tetrabutiltiuramdisulfid, donor sumpora i ubrzivač vulkanizacije
TBzTD	tetrabenziltiuramdisulfid, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiurama
TDEC	telur-dietilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
TETD	tetraetiltiuramdisulfid, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiurama
TMTD	tetrametiltiuramdisulfid, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiurama
TMTM	tetrametiltiurammonosulfid, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiurama
ZBEC	cink-dibenzilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
ZDBC	cink-dibutilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
ZDEC	cink-dietilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
ZDMC	cink-dimetilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
ZEPC	cink-etilfenilditiokarbamat, ubrzivač vulkanizacije
ZMBT	cink-2-merkaptobenzotiazol, ubrzivač vulkanizacije na bazi tiazola