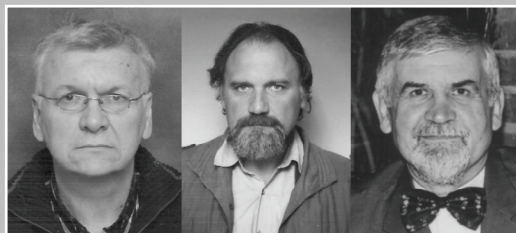


## KARAKTERISTIKE I NAČIN DOBIJANJA PENASTIH-CELULARNIH GUMENIH MATERIJALA

## CHARACTERISTICS AND MANNER OF PRODUCTION MICRO-CELLULAR RUBBER MATERIALS



Radivoj S. Popović<sup>1</sup>, Dragan Živković<sup>1</sup>, Zoran Karastojković<sup>1</sup>, Radovan Karkalić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Visoka tehnička škola strukovnih studija, 11070 Beograd

<sup>2</sup>Tehnički opitni centar, Vojvode Stepe 445, 11000 Beograd

### IZVOD

U radu je dat opis tipova celularnih proizvoda. Takođe, dati su i osnovni principi proizvodnje sunderaste gume, ekspanzirane gume, kao i proizvodnja uvođenjem gasa (gasiranja) u materijal. Celularni gumeni materijali nalaze primenu za izradu donjeg sloja tepiha, industrijskih ploča i folija, donova kod letnje obuće, patika i drugo. Gumeni sunderasti materijali se koriste za izradu zaptivača (zatvaranje vrata) kod automobila i drugih vozila. Pored celularnih materijala na bazi klasičnih elastomernih materijala, sve veću primenu nalaze i celularni materijali na bazi plastike (PE i PVC) zatim na bazi poliuretana i drugi.

**Ključne reči:** celularni materijali, sunder, nadimači, karakteristike

### SUMMARY

In this work are given different types of cellular products. Also, are presented the main principals of production sponge rubber, expanded rubber and production of materials with inner gas. Cellular rubber materials find applications in production carpet down layers, industrial sheets and foil, summer shoes heels, sport shoes etc. Rubber sponge materials are used for producing seals (closing the door) in automobiles and other vehicles. Besides classical elastomer cellular materials, the plastic cellular materials (PE and PVC) and polyurethane have applications and are in expansion in everyday usage.

**Key words:** cellular materials, sponge, blowing agents, characteristics

### 1. UVOD

Celularni gumeni proizvodi se razlikuju od drugih gumenih proizvoda. Postoje razlike u formulaciji (recepturi), i stepenu ekspanzije što izaziva značajne promene u svojstvima, što se dalje odražava na celularnu strukturu, koja može biti otvorena ili zatvorena.

Celularna guma daje karakterističan odnos između mase ćelija (pora) pri čemu je guma matrica (osnova). Tri glavne klase celularne gume su pena, sunder i ekspanzirana guma.

Penasta guma se delimično definiše kao proizvod dobijen iz tečnog polaznog materijala, najbolji primer je lateksna pena, kod koje je celularna struktura unutrašnje povezana. S druge strane, sunder i

ekspanzovana guma se proizvode od čvrstih polaznih materijala i bitna razlika je da proizvodni postupak daje kod sundera otvorenu ili strukturu unutrašnje povezanosti, dok se termin „ekspanzovana guma“ primenjuje za materijale koji imaju prevashodno strukturu zatvorenih ćelija. Međutim, često i nažalost se u literaturi za termine „pena“ i „sunder“ vezuju proizvodi zatvorenih ćelija. Ova zabuna se može objasniti i rasvetliti proučavanjem procesnih detalja ili svojstava krajnjih proizvoda.

Ekspanziona tehnologija celularne gume se konvencionalno deli u dve grupe: na pokrivne pene s jedne strane i sundera i ekspanzovane gume s druge strane. Veza između ova dva pojma je gasna faza, koja može biti vazduh, ugljen-dioksid, azot, ili amonijak, pri čemu svaki od njih ima specijalnu ulogu u

proizvodnji. Dalje, oni ne mogu uvek menjati jedne druge (gasovi). Bitno je, na primer u proizvodnji proizvoda sa zatvorenim ćelijama da zarobljeni gas ne difunduje brzo iz ćelija i na taj način spreči promenu (kolaps) strukture. Najpogodniji gas pored vazduha je azot. Gasna faza se može dobiti ubacivanjem vazduha, rastavaranjem azota u gumi pod visokim pritiskom, ili razvojem različitih gasova pri dekompoziciji neorganskih ili organskih hemikalija, rastvorenih ili dispergovanih u kaučukovoj smesi. Vreme ekspanzije je kritično, i pažljiva kontrola se sprovodi u vezi reoloških svojstava kaučukove smese, ukoliko se žele proizvoditi visokog kvaliteta pri ekonomičnom stepenu proizvodnje.

## 2. SREDSTVA ZA NADIMANJE (NADIMAČI)

Najranije hemikalije primenjive kao nadimači bili su neorganske prirode: kao što je natrijumbikarbonat, koji daje gas ugljen dioksid, i koji je korišćen u proizvodnji sušera. Danas, posebno u proizvodnji ekspanzirane gume, koriste se organske supstance, primarno zbog toga što se bolje disperguju u gumi i što se pri razlaganju oslobađa azot, koji ima manju brzinu difuzije od CO<sub>2</sub>. Bitna karakteristika nadimača je prenos i količina oslobođenog gasa po jedinici koštanja nadimača, temperatura razlaganja (dekompozicije), sastav gasova i njihova efektivnost u proizvodnji strukture uniformnih sitnih ćelija. Organski nadimači dati su u Tabeli 1 (1, 2.).

Tabela 1. Nadimači (oslobađaju azot)

Proizvođač	Trgovački naziv	Oznaka	Hemijski sastav
Anchor Chemical	Ancablo A	–	Cink-amino kompleks
Bayer	Porofor	BSH DNO	Benzensulfonilhidrazid Dinitrozopentametilentetramin
ICI	Vulcace BN 94	DNPT	Dinitrozopentametilentetramin
Whiffenes	Genitron	AC AZDN OB BSH	Azodikarbonamid (azobisformamid) Azoizobutironitril pp-oksibisbenzensulfonilhidrazid Benzensulfonilhidrazid

AZDN ima nedostatak jer je jedan od dekompozicionih proizvoda toksičan. Oba DNPT i BSH se najčešće koriste za proizvodnju ekspanzirane gume, ali DNPT daje neprijatan miris na ribu, koji se može maskirati do određenog stepena uvođenjem uree u smesu: BSH je skoro dvaput skuplji (računajući na zapreminu gasa) od DNPT. Nadimači OB i AC, imaju višu temperaturu dekompozicije od BSH i koriste se tamo gde je prevremena dekompozicija nadimača problem. Primena čistog azota u procesu sa rastvorom pod pritiskom je proces koji zahteva visoke kapitalne troškove i on još uvek nije ekonomski atraktivan zbog visoke cene nadimača (3,4). Veći broj hemikalija koje oslobađaju gasove uključujući natrijumkarbonat, metalni hidridi i peroksidi, se koristi za lateksne pene.

## 3. TIPOVI CELULARNIH PROIZVODA

### 3.1. Penasta guma

Proizvodnja penastog lateksa zavisi od uvođenja u lateks mehurića gasa koji na početku omogućuju stvaranje diskretnih i nepovezujućih ćelija, ali

vremenom povećavaju zapreminu mase, kod krajnjeg proizvoda dobijamo otvorene i međusobno povezane pore i rezultujuća pena ima ujednačena svojstva. Kako se deševa penjenje, uslovi omogućavaju lagani prestanak razvoja mehurića i uspostavljanje gumene faze flokulacijom. Kada su uslovi optimalni, neophodno je želirati lateks, u isto vreme kontrolišući prestanak stvaranja vazdušne faze koja stvara međusobno povezani celularni sistem i na kraju se želirana pena vulkanizira.

### 3.2. Sušerasta i ekspanzirana guma

Literaturni podaci ukazuju da pri proizvodnji sušeraste i ekspanzirane gume postoji zahtev za formulacijama smesa niskog viskoziteta.

Proizvodnja sušeraste gume prati normalna procedura umešavanja, izuzev mogućih problema lepljenja. Mešanje u mikserima ima prednosti u odnosu na dvovaljak, i koriste se peptizatori da skrate ciklus umešavanja iz ekonomskih razloga. Postupak umešavanja prate problemi zbog teškoće da se dobije precizna kontrola u vezi zahtevanog viskoziteta smese. Sintetički kaučuci, posebno SBR,

se široko koriste za proizvodnju sundera, jer se oni isporučuju sa niskim viskozitetom i više su postojani od prirodnog kaučuka (NR) (Tabela 2). Da bi se

dobili niži viskoziteti smese u praksi se koriste velike količine ulja (50–100 p.h.r.) pogodne kompatibilnosti sa kaučukom.

<i>Tabela 2. Sunderasta guma na bazi NR kaučuka</i>		
<i>R.br.</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Tanka braon krepa (premašćirana)	100
2.	Plastogen ulje	10
3.	Parafinsko ulje	30
4.	Stearinska kiselina	8
5.	Cinkoksid	5
6.	Antiozonant IP	1
7.	Kreda	65
8.	Thermax (N-990), čađ (MT)	35
9.	Natrijumbikarbonat	15
10.	Sumpor	2,5
11.	Altax	1
12.	Metiltuads	0,2
	<b>UKUPNO:</b>	<b>272,7</b>

Sunderasta guma se koristi za donji sloj tepiha, industrijske ploče i folije, presovane proizvode, donove i automobilske zaptivke. Umešani bečevi se procesiraju-prerađuju na ekstruderu ili kalandru da bi se dobila zahtevana debljina folije ili pak oblik pogodan za presovanje. Presovanje i duvanje (nadimanje) sundera se sporo vodi, slobodno ili u kalupu koji se delimično puni sa smesom (slika 1,2).



*Slika 1. Proizvodna jedinica za injeksiono presovanje*



*Slika 2. Specijalno vertikalno postrojenje za presovanje sunderastih materijala*

U postupku sa „slobodnim duvanjem“, koristi se topao vazduh ili para za vulkanizaciju i rezultujući proizvod obično pokazuje značajna odstupanja dimenzija. Kod postupka presovanja, probni ili „postupak sa greškom“ se koristi da bi se odredila zapremina punjenja kalupa, da bi se dobio proizvod željenih dimenzija. Smese za sundera se obično ne duvaju mnogo, i obično se koristi zapremina punjenja od 40–60 %. Adekvatni otvori, kanali na kalupu i slobodna upotreba talka ili drugog praška omogućuje vazduhu da slobodno napusti površinu matrice i tako onemogućuje formiranje plikova po površini komada.

Podrazumeva se da je količina gasa upotrebljena za ekspanziju proporcionalna odnosno da je u srazmeri sa viskozitetom. U praksi, gas se razvija progresivno duž vremenskog perioda i viskozitet raste kako se kaučuk umrežava reakcijom vulkanizacije. Pri niskim viskozitetima smese, mala jačina gumene matrice omogućuje stvaranje otvorene strukture sa velikom gustinom i niskim stepenom ekspanzije. Pri velikom viskozitetu materijala, sile unutar gume su veće, dovoljne da spreče formiranje sundera i rezultat je proizvod sa finim sitnim zatvorenim ćelijama. Izbor nadimača je takođe bitan. Najčešće se za proizvodnju sunderaste gume koriste bikarbonati (tabela 1.) ali se isto tako mogu koristiti i sredstva koja oslobađaju azot. Svi proizvodi sa zatvorenim ćelijama se ekspanduju azotom. Kod sundera i ekspanđovane gume, gas se mora oslobađati pri određenom viskozitetu smese pogodnom da bi se proizvod ekspanđovao 5,6). Mora se naći ravnoteža između temperature dekompozicije, vrste nadimača i vulkanizacione temperature u kalupu.

### 3.3 Ekspanđirana guma

Proizvodi na bazi zatvorenih ćelija uključuju : ploče, profile, i presovanu robu, umnogome su po načinu dobijanja slični proizvodnji sundera, izuzev što je kontrola vrednosti viskoziteta viša: postupak vulkanizacije sa fluidizovanim perlama (FB) se koriste u proizvodnji profila, i mašine prese za proizvodnju obuće.

## 4. UVOĐENJE GASA AZOTA (GASIRANJE) U MATERIJAL

Pri proizvodnji ploča kalandiranjem ili pri ekstrudiranju profila od celularne gume, može se koristiti postupak gasiranja. Ekspanđiranje ploča obično nije izotropno i pažljiva kontrola se koristi pri dimenzionisanju proizvoda, zatim je neophodno smanjiti napone u ploči, viskozitet materijala i drugo da bi se obezbedile zahtevane dimenzije ekspanđirane ploče. Vrednost tipičnog linearnog ekspanzionog stepena industrijske ploče od ekspanđirane gume pogodna za sečenje, bušenje i zumbanje u zaptivače je 2, dajući kubni (zapreminski) ekspanzionni stepen vrednosti 8. S druge strane, formulacija na bazi prirodnog kaučuka gustine smese 1, 2 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), pri ekspanđiranju daje gustinu od 0,15 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Kalandrirani i ekstrudirani profili i ploče se stavljaju u uređaje visokog pritiska, pri čemu se u

uređaj uvodi azot (gas) pod pritiskom od 140 do 170 bari. Uređaj (autoklav) se greje do 24 sata na temperaturama od  $100^\circ\text{C}$  do  $130^\circ\text{C}$ , kako bi se obezbedilo rastvaranje i difundovanje gasa u kaučukovu smesu. Nakon hlađenja, pritisak gasa se spušta izazivajući delimično ekspanđiranje ploče. Ekspanđiranje je kompletno sa daljim grejanjem uzorka u toplom vazduhu ili na toploj grejnoj ploči. Početno ekspanđiranje ploče (uzorka) se dešava pri uslovima relativno niske temperature i to je važna razlika od postupka hemijske ekspanzije pri čemu se ekspanzija vrši zbog grejanja. Potpuno ekspanđirana ploča se zatim umrežava u toplom vazduhu ili u kalupu kako bi se dobile što tačnije dimenzije finalnog proizvoda. Mogu se za nadimanje koristiti i drugi gasovi sem azota, ali proizvodi trpe značajno skupljanje. Azot je najpogodniji jer je gas okolone (sredine) i onda postoji minimum spoljnih promena između zarobljenog gasa i spoljne atmosfere (7).

### 4.1 Korišćenje hemijskih nadimača u smesama

Proizvodnja obuhvata uobičajene metode, izuzev što se nadimač dodaje u formulaciju smese. Važno je da su ingredijanti smese adekvatno dispergovani da bi se sprečilo dobijanje grube celularne strukture. Za proizvodnju lista, table (ploče), ekstrudirani ili kalandrirani profili se delimično vulkaniziraju u kalupu pred-formi i u toku ciklusa zagrevanja, nadimač se razgrađuje dajući azot i druge gasove, koji ostaju rastvoreni u gumi zbog visokog specifičnog pritiska korišćenog u operaciji predformiranja u kalupu. Dimenzije kalupa za predformiranje su isto tako važne kao i dimenzije ekstrudata u procesu nadimanja azotom. Kada se presa otvori i gumena ploča izvadi vruća iz kalupa, ekspanđovane dimenzije su u vezi sa početnim dimenzijama otvora u kalupu pred-forme. U nekim presovanjima u pred-formi (kalupu), specifični pritisci su visoki čak do 35 MPa, da bi se sprečilo prevremeno otvaranje prese. Pri pravljenju formulacije smese, ravnoteža se pravi između brzine oslobađanja gasa i delimične vulkanizacije kaučukove smese koja se dešava u fazi predformiranja u kalupu. Ekspanđirana ploča se konačno umrežava u ramskom kalupu gde je specifični pritisak zatvaranja nizak 0,35 bar. Veličina ekspanđiranih ploča je tipično 1 m x 1 m x 30 mm, i kada se ta ploča podeli u tanje listove operacijama sečenja, podeljeni list se može skupiti do 10%. Jedan od načina da bi se minimizirao problem skupljanja materijala je da se greje vulkanizirana ploča (sazrevanje) u vazдушnim sušnicama na povišenim temperaturama, Glavni deo sazrevanja zahteva da se vrši difuzija gasa u



materijalu, i ciklus može trajati do 24 h. U nekim slučajevima, alternativno dužinsko sazrevanje obuhvata ciklus od 4 do 8 nedelja na sobnoj temperaturi.

## 5. ZAKLJUČAK

U radu je dat opis tipova celularnih proizvoda. Takođe, dati su i osnovni principi proizvodnje sunderaste gume, ekspanzirane gume, kao i

proizvodnja uvođenjem gasa (gasiranja) u materijal. Celularni gumeni materijali nalaze primenu za izradu donjeg sloja tepiha, industrijskih ploča i folija, đonova kod letnje obuće, patika i drugo. Gumeni sunderasti materijali se koriste za izradu zaptivača (zatvaranje vrata) kod automobila i drugih vozila. Pored celularnih materijala na bazi klasičnih elastomernih materijala, sve veću primenu nalaze i celularni materijali na bazi plastike (PE i PVC) zatim na bazi poliuretana i drugi.

## LITERATURA

- [1] M. Plavšić, R. S. Popović i R. G. Popović: Elastomerni materijali, Naučna knjiga, Beograd, 1995.
- [2] E. W. Duck: Plastics and Rubbers, Butterworths, London, 1995.
- [3] R. S. Popović: Leksikon tehnologije polimera, Poli, Novi Sad, 1997.
- [4] L. Mascia: The Role of Additives in Plastics, London, 1974.
- [5] C. W. Otterstedt: Closed Cell Sponge Rubber, Exxon Chemical Co, Linden, 1987
- [6] G.R. Sprague: Sponge Rubber, Colonial Rubber Works, Inc., Dyersburg, 1985.
- [7] Rubber Chemicals for Footwear, ICI, Leeds, 1961.

### *Prilog: RECEPTURE CELULARNIH GUMA*

<i>Tabela 1. Sunderasta guma na bazi NR kaučuka</i>		
<i>R.br.</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Tanka braon krepa (premašćirana sa 1.0 Bandogen)	100
2.	Plastogen ulje	10
3.	Parafinsko ulje	30
4.	Stearinska kiselina	8
5.	Cinkoksid	5
6.	Agente wait Antiozonant IP	1
7.	Kreda	65
8.	Thermax (N-990) čađ (MT)	35
9.	Natrijumbikarbonat	15
10.	Sumpor	2,5
11.	Altax	1
12.	Metiltuadsa	0,2
	<b>UKUPNO:</b>	<b>272,7</b>

<i>Tabela 2. Sintetička celularna guma na bazi IR (Sintetički poliizopren)</i>		
<i>R.br.</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Natsyn 400	100
2.	Pepton 65	0,1
3.	Reogen	3
4.	Parafinsko ulje	30
5.	Stearinska kiselina	5
6.	Cinkoksid	5
7.	Agerite superlite	1
8.	Kreda	130
9.	Zeolex 23	15
10.	Parafin	2
11.	Natrijubikarbonat	10
12.	Sumpor	3,25
13.	Amax No 1.	1,1
14.	UNADS	0,25
	<b>UKUPNO:</b>	<b>305,7</b>

<i>Tabela 3. EPDM tip RO 10</i>		
<i>R.br.</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Vistalon 2504	100
2.	Plastogen	5
3.	Sun PAR 2280	45
4.	Stearinska kiselina	5
5.	Cinkoksid	5
6.	Agerite superlite	1
7.	Nyral 200	100
8.	Natrijumbikarbonat	15
9.	Sumpor	1,5
10.	Metil tuads	1,5
11.	Captax	0,5
	<b>UKUPNO:</b>	<b>279,5</b>

<i>Tabela 4. EPDM tip RO 13</i>		
<i>R.br.</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Vistalon 4608	100
2.	Plastogen	5
3.	Flexon 580 ulje	95
4.	Stearinska kiselina	5
5.	Cinkoksid	5
6.	Agerite superlite	1

7.	Thermax (N-990)	90
8.	SRF čađ (N-774)	60
9.	Natrijumbikarbonat	15
10.	Sumpor	1,5
11.	Metil tuads	1,5
12.	Captax	5
	<b>UKUPNO:</b>	<b>379,5</b>

*Tabela 5. SBR(umrežavanje toplim vazduhom)*

<i>R.br</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Plioflex 1905 (smola M.B.)	125
2.	Plastogen	10
3.	Naftonsko ulje	75
4.	Cinkoksid	6,25
5.	Agerite superlite	1
6.	Petrolatum	12,5
7.	Kreda	200
8.	Natrijumbikarbonat (mikrozrni)	15
9.	Sumpor	4,25
10.	Metil Tuads	2,5
11.	Metil Zimate	0,15
	<b>UKUPNO:</b>	<b>451,65</b>

*Tabela 6. CR (Neoprenska smesa)*

<i>R.br.</i>	<i>Sastav</i>	<b>TZD</b>
1.	Neopren tip W	100
2.	Srednje procesno ulje	31
3.	Stearinska kiselina	5
4.	Cink oksid	5
5.	Magnezijum oksid	4
6.	Parafin	3
7.	Petrolatum	5
8.	Agerite stalite	1
9.	Kreda	50
10.	Thermax (N-990)	50
11.	Natrijumbikarbonat	10
12.	Metil Tuads (TMTD)	0,5
13.	Thiate E (TMTV)	1
	<b>UKUPNO:</b>	<b>265,5</b>