

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź
e-mail: rzymski@ck-sg.p.lodz.pl

Kauczuk naturalny i wybrane produkty jego chemicznej modyfikacji — zarys historyczny^{*)}

NATURAL RUBBER AND SELECTED PRODUCTS OF ITS CHEMICAL MODIFICATION — HISTORICAL OUTLINE

Summary — Selected historical facts relating to natural rubber (NR) were presented — beginning with first contact of Europeans with the product in the 16th century, through development of its practical applications in the 18th century and particularly in the 19th century (discovery of vulcanization, mastication, construction of spreading machine, open mill and calender, discovery of ebonite), to contemporary achievements in modification of NR. A detailed discussion has been given of chlorinated NRs, epoxidized NRs and certain modified NRs (*e.g.* isomerized or deproteinated NR), underlining their valuable useful properties and application opportunities. Information presented in the paper allows to conclude that NR will continue to be a frequently used product in the forthcoming years.

Key words: natural rubber, history, chemical modification, chlorinated derivatives, epoxy derivatives, properties.

Kauczuk naturalny swoją pozycję w nauce i technice zawdzięcza unikatowemu zbiorowi właściwości; spośród innych materiałów wyróżnia go zwłaszcza elastyczność. Znaczenie kauczuku naturalnego (*natural rubber*, NR) rosło w miarę poznawania jego struktury fizycznej, budowy i reaktywności chemicznej oraz możliwości przetwarzania; wiązało się to z postępem nauki i techniki, przy czym stymulowało badania związków naturalnych, w tym polimerów.

Z historią badania NR wiążą się trzy cechy szczególne [1], mianowicie:

— Jest on jedynym polimerem naturalnym tworzącym podczas pirolizy substancję małowcząsteczkową, z której odtworzono materiał o właściwościach podobnych do wyjściowego. Było to mocnym wsparciem hipotezy o istnieniu makrocząsteczek, a badania NR w istotny sposób przyczyniły się do powstania i rozwoju chemii polimerów.

— Niesłychane wahania ceny NR od chwili jego poznania do czasów obecnych (w 1860 r. jego cena była wyższa od ceny srebra [2]) powodowały odpowiednie zmiany zainteresowania opracowywaniem jego zamienników.

— Kauczuk stał się podstawowym surowcem strategicznym, co podczas obu wojen światowych XX wieku w dramatyczny sposób przyspieszyło badania syntezy kauczuków.

W dalszym tekście zajmiemy się wybranymi wątkami związanymi z NR i produktami jego przemian, zwłaszcza z tymi, które wywarły tak istotny wpływ na wiedzę o polimerach i elastomerach.

WYBRANE FAKTY Z HISTORII KAUCZUKU NATURALNEGO

Kolumb i członkowie jego II wyprawy do Nowego Świata (1493—1496) byli pierwszymi Europejczykami, którzy zetknęli się wyrobami z kauczuku naturalnego wykonanymi przez mieszkańców Haiti — w tym z elastycznymi piłkami do gry — i przywieźli je do Europy [1, 3—6]. Podobne wyroby spotkali też uczestnicy kierowanych przez F. Corteza późniejszych wypraw do Ameryki Łacińskiej [7]; w 1524 r. grupa Azteków demonstrowała na dworze cesarza Hiszpanii Karola V grę w kauczukową piłkę [1]. Cytowane w [1, 3] oryginalne źródła na temat nowego materiału i sporządzanych z niego przedmiotów pochodzą z lat 1515—29 i 1601—15, jednakże nie wzbudził on wówczas zainteresowania.

W 1736 r. J. M. de la Condamine przesłał do Paryża próbki wykonanych z kauczuku naturalnego wyrobów

^{*)} Wykład wygłoszony podczas VI Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Częstochowa-Poraj, 19—22 czerwca 2001 r.

codziennego użytku; był to jeden z wyników ekspedycji geograficznej Królewskiej Akademii Nauk do Ekwadoru i dorzecza Amazonki (por. rys. 1). Zarówno próbki te, jak i opublikowane w 1751 r. raporty z ekspedycji, a także prace F. Fresneau w Gujanie Francuskiej oraz propozycje obu badaczy wytwarzania z kauczuku innych wyrobów o praktycznym znaczeniu spowodowały, że nowy materiał zainteresował naukowców i przedsiębiorczych nowatorów. W 1759 r. kauczuk naturalny zaczął być dostępny na rynku [5, 6].



Rys. 1. Pojemniki i obuwie wytwarzane z lateksu NR przez Indian z Ameryki Płd. [4]

Fig. 1. Containers and footwear made of NR latex by South American Indians [4]

Fresneau jest prawdopodobnie odkrywcą drzew kauczukowca (*Hevea brasiliensis*) — jedyne go liczącego się obecnie źródła pozyskiwania komercyjnych ilości kauczuku.

P. I. Maquer i L. A. M. Herissant w 1763 r. odkryli rozpuszczalność kauczuku naturalnego w terpentynie i w eterze dietylowym, co w 1765 r. wykorzystano do wytwarzania węży i obuwia [3, 6, 7]. Z jedwabiu pokrytego werniksem z roztworu kauczuku w terpentynie wykonano napęczniony wodorem balon, który 1 grudnia 1783 r. przeleciał na odległość 43 km od Paryża [1, 8].

W 1770 r. E. Nairne stwierdził, że kauczuk może wycierać pismo ołówków grafitowych [7]. Kostki lub cylindry kauczukowe o takim przeznaczeniu pojawiły się w handlu w Paryżu i Londynie w 1772 r. [3, 6]. Od tej właściwości (ang. *to rub* — trzeć, wycierać) w latach 1770—78 powstało określenie *rubber*, użyte prawdopodobnie po raz pierwszy przez fizyka i chemika J. Prestleya [3, 5—7, 9].

Nazwa *caoutchouc*, wprowadzona do języka francuskiego i przyswojona w wielu innych językach, etymologicznie wywodzi się od określeń *caa* (drzewo) i *o-chu* (cieknąć, łzawić, lzy), stosowanych przez Indian z dorzecza Amazonki na określenie lateksu (por. [3, 5, 6]). Kauczuk oznacza zatem „lzy drzewa”, co dobrze oddaje pierwotne i współczesne metody pozyskiwania najpierw lateksu, a potem kauczuku. W języku angielskim

do przełomu XIX/XX w. funkcjonowały określenia naukowe *caoutchouc* i uważane za prostackie *rubber* [9].

Poszukiwania metod przetwarzania kauczuku do 1840 r. doprowadziły do ważnych odkryć i wynalazków, w tym do rozpuszczania go w destylacie smoły pogazowej — solwent-naftie (James Syme, 1818 [9]), ulepszenia technologii powlekania tkanin klejami kauczukowymi i konstrukcji powlekarek (1819—23, Charles Macintosh), odkrycia w 1824 r. przez Thomasa Hancocka mastykacji (pierwszego w historii polimerów procesu mechanochemicznego) i budowy przez niego mastykatora (urządzenia do tego procesu) [5, 10, 11]. Hancock stosował później mastykator do sporządzania mieszanin kauczuku z siarką [3]; aparat ten może być uważany za wzór skonstruowanych w latach 1900—1920 mieszarek zamkniętych.

Mastykacja jest też pierwszym zrealizowanym w praktyce procesem recyklingu materiałowego odpadów kauczukowych, powstających wówczas podczas wycinania pierścieni z płyt i węży kauczukowych. Hancock i Macintosh zostali uznani za twórców głównych metod przetwórstwa kauczuku oraz podstaw przemysłu gumowego.

Edwin Chaffee skonstruował w 1836 r. pierwszą walcarkę, a w 1840 r. — pierwszy kalander [5]. Dało to solidne podstawy przetwórstwa kauczuku w chwili, gdy Charles Goodyear (1800—60) odkrył w 1839 r. reakcję wulkanizacji kauczuku — epokowy i najważniejszy do dziś proces chemicznej modyfikacji elastomerów.

WULKANIZACJA

Wytwarzane do 1840 r. wyroby z NR, takie jak nici, woreczki, wodoodporne tkaniny i sporządzone z nich płaszcze przeciwdeszczowe, węży (w tym pożarnicze), elastyczne taśmy, przedmioty chirurgiczne, rurki, rękawiczki, płyty na spody obuwia itp. [1, 3, 5—8], poza zaletami miały też istotne wady, stawały się bowiem lepkie i miękkie latem, a zimą sztywniały i były kruche. Stanowiło to bariery utrudniające szersze stosowanie NR i przyczyniało się do poszukiwań sposobów usunięcia tych wad. Prowadzili je Ch. Goodyear w USA oraz, równolegle, Th. Hancock w Wielkiej Brytanii. Odkrywcą procesu wulkanizacji jest, jak już wspomniano, Ch. Goodyear, który po wielu eksperymentach w latach 1834—39 stwierdził, że ogrzewanie pod normalnym ciśnieniem mieszaniny NR z siarką elementarną i bielą ołowianą w temperaturze przekraczającej temperaturę topnienia siarki prowadzi do produktu o znacznie większej wytrzymałości, pozbawionego wrażliwości na zmianę temperatury. Utrzymywany w tajemnicy wynalazek został zgłoszony w USA do opatentowania dopiero w 1843 r. i 15 czerwca 1844 r. zarejestrowany jako USP 3633. Hancock w Szkocji, dysponując w 1842 r. próbkami wyrobów ze „zmienionego” przez Goodyeara kauczuku, szybko odkrył istotną rolę siarki w procesie i 21 maja 1844 r. uzyskał patent nr BP9952/1843. „Ulepszenie” wg

Hancocka polegało na ogrzewaniu kauczuku w stopionej siarce lub mieszaniny kauczuku z siarką w autoklawie parowym, pod ciśnieniem [1, 5, 8]. Względy merkantylne, rola siarki i skojarzenia z bogiem ognia Wulkanem spowodowały, że Brockedon proces ten nazwał „wulkanizacją” [3, 5, 9]. Hancock jako pierwszy prowadził wulkanizację w stalowych formach [1].

Korzystny wpływ siarki na właściwości NR zaobserwowano już wcześniej, jednakże nie doceniono wtedy znaczenia tej obserwacji. W 1832 r. Lüdersdorff [12] stwierdził, że NR rozpuszczony w gorącym roztworze siarki w terpentynie traci kleistość po odparowaniu cieczy. Zjawisko to zaobserwował też N. Hayward, współpracownik Goodyeara, oraz aptekarz Jan van Geuns z Haal (1836 r.) (por. [3, 5]). O krok od odkrycia procesu wulkanizacji był M. Faraday, który w 1826 r. podał, że ogrzewaniu NR z siarką towarzyszy wydzielanie H_2S . Sugerował on wykorzystanie tej reakcji do odwodorniania związków zawierających węgiel [13]. Morawetz [1] sądzi, że mogła to być jedna z największych niewykorzystanych możliwości w nauce! Natomiast H. C. Pearson podaje, że Indianie z Ameryki Płd. od bardzo dawna mieszały kauczukowy lateks z siarką (lub z ówczesnym prochem strzelniczym), impregnowali otrzymaną kompozycją tkaninę rozpiętą na ramie, a następnie suszyli ją na słońcu [14]. H. P. Stevens stwierdził, że warstewka kauczuku pokrywająca taką, pochodzącą z Ameryki Płd. tkaninę, zawierała 1,57% mas. S ogólnej, a 0,9% mas. S związanej z kauczukiem [3, 5].

Charakter procesów zachodzących podczas wulkanizacji siarką był w chwili odkrycia nieznany. Przez długie lata, mimo intensywnych badań, toczyły się wokół tego zagadnienia spory i dyskusje naukowe. Według obecnej wiedzy, wulkanizacja, w wyniku złożonych reakcji chemicznych siarki z kauczukiem, prowadzi do poprzecznego powiązania makrocząsteczek za pomocą mostków mono-, di- i polisiarczkowych, tj. do utworzenia sieci przestrzennej. Utrwała to stan elastyczny i nadaje usieciowanemu kauczukowi cechy materiału konstrukcyjnego, w tym zdolność do długotrwałego przenoszenia naprężeń (por. [15—17]).

Po odkryciu wulkanizacji gwałtownie wzrosło zużycie NR — od 25 t (1830 r.), do 6000 t w 1860 r. Wynalezienie w 1888 r. opony pneumatycznej i rozwój motoryzacji spowodowały kolejny, skokowy wzrost zapotrzebowania na NR — do 103 tys. t w 1913 r. [1, 3].

EBONIT

Ebonit jest pierwszym produktem daleko posuniętej chemicznej modyfikacji NR. Już Hancock zauważył, że dłuższe ogrzewanie paska kauczuku w stopionej siarce przekształca NR w sztywny, rogopodobny produkt. Za wynalazcę nowego materiału uznaje się Nelsona Goodyeara, syna Charlesa. Opracował on metodę wytwarzania twardego i sztywnego, lecz odpornego na uderzenie tworzywa w wyniku długotrwałego ogrzewania mie-

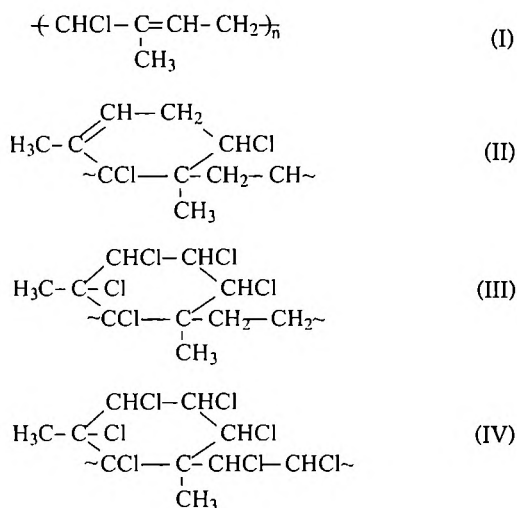
szanin NR z dużą ilością S (> 30% mas.) [3—5]. Na Wielkiej Wystawie Przemysłu Wszystkich Narodów w Crystal Palace w Londynie w 1851 r. prezentował on pokój z meblami wykonanymi po części z nowego materiału [3, 5]. Ze względu na jego czarną barwę oraz możliwość wytwarzania z niego wyrobów sporządzanych dotąd z hebanu, produktowi nadano nazwę angielską *ebonite*, od *ebony* — heban [18], używaną obecnie w języku polskim jako „ebonit”. Jeśli zachować odniesienie do hebanu, to zdaniem językoznawców polska nazwa tego materiału powinna brzmieć „hebaniec” lub „hebaniak”.

Ebonit jest materiałem wytrzymałym mechanicznie, sztywnym i twardym w temp. < 330—340 K (57—67°C). W wyższej temperaturze mięknie i jest podatny na formowanie cieplne, ale nie w takim sensie jak plastomery; daje się obrabiać mechanicznie, szlifować, polerować itp. Charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością chemiczną (na działanie olejów, rozpuszczalników, kwasów i zasad) oraz bardzo dobrymi właściwościami elektroizolacyjnymi — stąd jego stosowanie do wytwarzania wykładzin antykorozyjnych aparatury, rurociągów i armatury chemicznej, skrzynek akumulatorów samochodów ciężarowych, łączenia gumy z metalami. Z wielu wcześniejszych zastosowań, takich jak np. wytwarzanie płyt gramofonowych, uchwytów różnych narzędzi (w tym medycznych), artykułów i izolacji elektrotechnicznych, galanterii, przedmiotów codziennego użytku, instrumentów muzycznych i ich detali lub bibelotów, ebonit został wyparty przez inne polimery [18—21]. Gatunki ebonitu o kolorze ludzkiej skóry, tzw. *vulcanite*, były przez lata używane jako materiały dentystyczne [18].

Ebonit z NR o jakości decydującej o jego dobrych właściwościach musi zawierać >28% mas. S związanej, co prowadzi do nasycenia prawie wszystkich wiązań podwójnych w kauczuku. Przeważająca część siarki zostaje związana w ugrupowaniach o budowie tiocyklopentanu, a tylko niewielka jej część tworzy sulfidowe wiązania poprzeczne [19, 20].

CHLOROWCOPOCHODNE NR

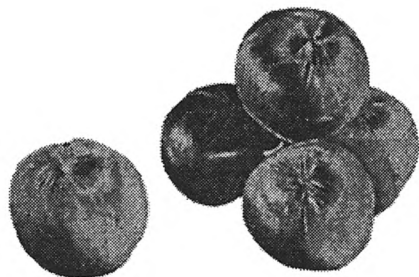
Wyniki badania budowy i reaktywności NR umożliwiły opanowanie syntezy wielu materiałów o dużym znaczeniu naukowym i praktycznym. Na uwagę zasługują produkty przyłączenia halogenków i hydrohalogenków do NR. Chlorowanie prowadzi się w roztworze w CCl_4 , w temp. 353 K. Pochodne zawierające <65% mas. związanego Cl są nietrwałe i ulegają rozkładowi z wydzieleniem HCl. Znaczenie techniczne mają natomiast pochodne, w których zawartość Cl wynosi 65—68% mas. (chlorokauczuk, żywica chlorokauczukowa, CNR), co odpowiada sumarycznemu wzorowi $(C_{10}H_{11}Cl)_n$ — $(C_{10}H_{12}Cl)_n$ [5, 19—26]. CNR nie są produktem prostej addycji lub substytucji [wzór (I)], lecz obu tych reakcji biegnących jednocześnie z cyklizacją [wzór (II)] i dalszego podstawiania atomów H w produktach cyklizacji przez atomy Cl [wzór (III)—(IV)]. To-



warzyszy temu degradacja łańcucha głównego [27]. Chlorowanie NR w postaci lateksu nie doprowadziło dotychczas do produktów o takich właściwościach jak rozpuszczalniki CNR.

Ze względu na dużą odporność chemiczną i adhezję do wielu materiałów oraz niepalność i trwałość, CNR jest do dzisiaj cennym surowcem służącym do wytwarzania farb i emalii, natomiast traci znaczenie jako składnik kompozycji do łączenia gumy z metalami. CNR może być też stosowany jako substancja sieciująca kauczuk nitrylowy i jego uwodorniony analog, kauczuk butadienowo-styrenowy oraz epoksydowany NR [28, 29].

Produkty przyłączenia Br_2 lub I_2 do NR, w przeciwieństwie do produktów przyłączenia Cl_2 , nie miały praktycznego znaczenia. Fluorowany NR, do pojawienia się polimerów fluorowych, był w ograniczonym zakresie stosowany jako materiał odporny na działanie F_2 [19].



Rys. 2. Jabłka owinięte w folię wykonaną z hydrochlorokauczuku [19]

Fig. 2. Apples wrapped in transparent foil made of hydrochlorinated natural rubber [19]

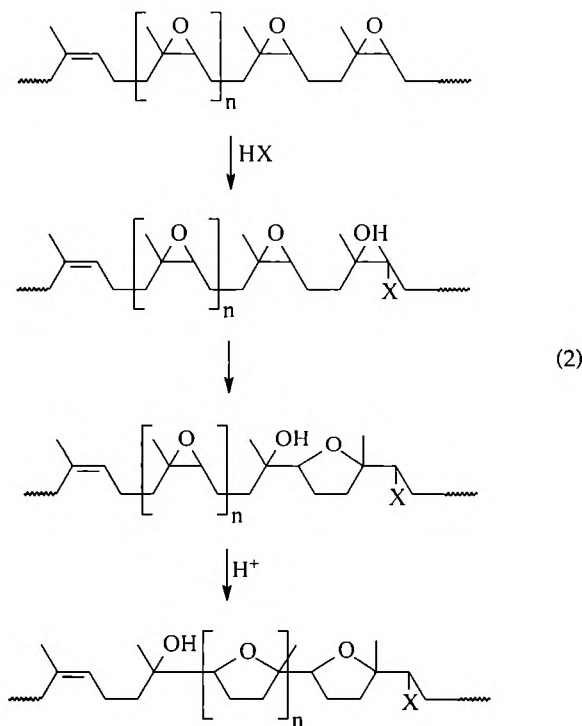
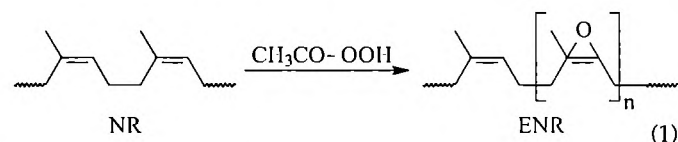
Addycja bezwodnego HCl do NR w roztworze CHCl_3 bądź di- lub tetrachloroetanu, badana od początku XX w., daje produkt zwany hydrochlorokauczukiem (HCNR). Handlowe gatunki zawierają 28–35% mas. Cl ,

podczas gdy zawartość teoretyczna $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2)_n$ wynosi 33,9% [19].

Cechy charakterystyczne HCNR to: duża bierność chemiczna, bardzo mała przepuszczalność wilgoci i par, brak smaku i zapachu oraz przezroczystość [19–24]. Stąd szerokie — do lat 60. ubiegłego stulecia — wykorzystywanie zmiękzonego HCNR do wytwarzania termoplastycznych i rozciągliwych folii, stosowanych do pakowania żywności, nieprzemakalnych okryć, pokryć parasoli, łączenia gumy z metalami oraz w lakiernictwie (rys. 2). W Wielkiej Brytanii jeszcze w 1950 r. wytworzono 3500 ton HCNR [24], obecnie jego znaczenie jest jednak znikome. Produkty przyłączenia HBr , HJ i HF do kauczuku naturalnego nigdy nie miały praktycznego znaczenia [19, 24].

EPOKSYDOWANY NR

Produktem kontrolowanej, chemicznej modyfikacji NR jest epoksydowany kauczuk naturalny (ENR), wytwarzany w ilościach handlowych od 1989 r. przez Kumpulan Guthrie Berhad (Malezja) pod nazwą „Epoxyprene” [30]. Epoksydację NR w roztworze za pomocą nadkwasów prowadzono od 1922 r. [19, 31], a w postaci lateksu — po 1970 r. [32]. Uboczne reakcje otwarcia pierścienia oksiranowego i furanizacji w obecności kwasów (równ. 1 i 2 wg [24]) prowadziły jednak do produktów o zmiennym składzie i właściwościach [31]. Gelling i in.



[33—35] stwierdzili, że ENR bez produktów przemian grup oksiranowych można wytwarzać, jeśli epoksydację NR w postaci lateksu prowadzi się nadkwasami organicznymi wytwarzanymi *in situ* z H_2O_2 i kwasu karboksylowego z uwzględnieniem następujących wymagań:

— brak mocnych kwasów mineralnych w środowisku reakcji;

— małe ogólne stężenie kwasów, tj. prowadzenie reakcji w coraz bardziej rozcieńczonym lateksie w miarę postępu reakcji;

— stosowanie temperatury ≤ 293 K;

— staranne usunięcie śladów kwasu z ENR.

Takie postępowanie umożliwia syntezę ENR o stopniu epoksydacji do 75% mol., podczas gdy handlowe ENR mają stopień epoksydacji 25 lub 50% mol. (ENR25, ENR50).

Epoksydacja prowadzi do statystycznego rozkładu grup oksiranowych w łańcuchu; ze względu na stereospecyficzność tej reakcji ENR ma regularną budowę i nawet gdy stopień epoksydacji wynosi 95% mol. ENR jest zdolny do krystalizacji indukowanej przez rozciąganie [36]. Usieciowany ENR ma dużą wytrzymałość, również w nieobecności napełniaczy wzmacniających [36, 37].

Właściwości ENR zależą od stopnia epoksydacji: wraz z jego wzrostem zwiększa się polarność ENR i podwyższa się jego T_g (o 0,85 K na 1% mol. epoksydacji) [35]; powoduje to polepszenie odporności usieciowanego ENR na działanie niepolarnych cieczy, zmniejszenie przepuszczalności par i gazów, wzrost histerezy i zdolności tłumiących oraz dobrą adhezję do wielu materiałów i polimerów, w tym PVC [37].

Reaktywność grup oksiranowych umożliwia wykorzystanie ENR do wytwarzania dalszych produktów modyfikacji, interesujących kompozycji polimerowych lub jako składnika samowulkanizujących mieszanin elastomer-elastomer, por. [38, 39].

ENR można usieciować nie tylko w sposób klasyczny [40, 41], lecz także za pomocą mało- i wielkocząsteczkowych dwufunkcyjnych substancji z grupami $-COOH$ lub $-NH_2$ [42—44].

ENR jest przykładem strukturalnych uwarunkowań właściwości elastomerów [16]. W mieszaninach ENR z polimerami polarnymi dochodzi do oddziaływań donorowo-akceptorowych oraz typu dipol-dipol. Ich duża intensywność sprzyja mieszalności segmentalnej ENR z innymi polimerami, co zaobserwowano w kompozycjach ENR50 z PVC [45—47], chlorowanym PE [48], chlorowanym PP i kopolimerem chlorek winylidenu/akrylan alkilu [49]. Z mieszanin ENR z PVC [50—53], PP [54], SAN [55] oraz z układami PVC—chlorowany PE [56] wytwarza się termoplastyczne elastomery o dobrej odporności na działanie olejów oraz bardzo dobrych właściwościach tłumiących, podobnych jak wulkanizatów ENR i ENR-PVC [57—59].

W literaturze [37, 60—63] podkreśla się bardzo dobrą adhezję ENR do PVC, PET, PA i innych polimerów oraz

do szkła i mosiądzu, dzięki czemu elastomer ten może być stosowany jako warstwa pośrednia do łączenia polimerów i innych materiałów ze sobą. Duża adhezja ENR do krzemionek syntetycznych lub odpadowych [64—66], utlenionej powierzchniowo sadzy [67—68] oraz kaolinu [69] wynika z oddziaływań grup funkcyjnych na powierzchni tych substancji z pierścieniami oksiranowymi i zwiększa efekt wzmacniania ENR przez te napełniacze.

ENR wyróżnia się tym, że wytwarza się go „na miarę” (ang. *tailor made*) na drodze chemicznej modyfikacji niepolarnego materiału bioodnawialnego, uzyskując polarny polimer o interesujących właściwościach, plasujących go w grupie elastomerów specjalnych.

INNE PRODUKTY MODYFIKACJI NR

Znane i produkowane w ilościach handlowych są również takie produkty modyfikacji NR, jak m.in. kauczuk izomeryzowany (zwany arktycznym lub niekryształizującym), wytwarzany w wyniku przekształcania ok. 10% mol. merów 1,4-*cis* w mery 1,4-*trans*. Charakteryzuje się on mniejszą podatnością na krystalizację i używa się go do wytwarzania wyrobów eksploatowanych w warunkach klimatu arktycznego, por. [16—20].

Specjalną odmianę NR stanowi *Superior Processing Rubber* — mieszanina zwulkanizowanych cząstek NR zdyspergowanych w nieusieciowanym kauczuku — wytwarzany na drodze koagulacji mieszaniny zwykłego i usieciowanego lateksu NR, charakteryzujący się lepszymi właściwościami przetwórczymi.

Nową odmianą kauczuku naturalnego jest deproteinizowany NR stosowany do wytwarzania wyrobów o mniejszej podatności na relaksację i pęcznienie, małej chłonności wody oraz niealergogenicznych artykułów farmaceutycznych i medycznych.

Nowe odmiany i materiały polimerowe zawierające lub wytwarzane z NR — np. termoplastyczne elastomery z mieszanin NR z PP [24, 58, 70] — oraz propozycje zastosowań NR do immobilizacji komórek drożdżowych podczas fermentacji alkoholowej [71] są odpowiedzią producentów tego kauczuku na konkurencję ze strony kauczuków syntetycznych. Roczna produkcja i zużycie kauczuku naturalnego w 2000 r. przekroczyły 7 mln t, natomiast kauczuków syntetycznych — 10 mln t [72].

PODSUMOWANIE

Badania NR i produktów jego przemian stanowią ważny fragment fundamentalnych prac w dziedzinie polimerów oraz w istotny sposób przyczyniły się do powstania i rozwoju chemii polimerów. Obserwowane w miarę pojawiania się nowych polimerów malejące znaczenie wielu jeszcze nie tak dawno ważnych produktów chemicznej modyfikacji NR jest tego paradoksalnym potwierdzeniem. NR stanowi produkt bioodna-

wialny, wytwarzany kosztem niewielkiego (liczonego globalnie) obciążenia środowiska naturalnego. Również paradoksalne jest to, że pojazdy mechaniczne wyposażone w ogumienie wytwarzane z NR w istotnym stopniu zmniejszają zasoby paliw płynnych oraz znacznie obciążają środowisko naturalne dwutlenkiem węgla [72]. Niezależnie od tych paradoksów wszystkie przesłanki wskazują, że NR będzie w najbliższych latach wciąż jeszcze często wykorzystywanym kauczukiem.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 7 T08E 030 16 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Morawetz H.: *Rubber Chem. Technol.* 2000, 73, 405. [2] Ciechanowicz L.: *Elastomery* 2001, 5, nr 2, 3. [3] Memmler K.: „Zur Geschichte des Urproduktes” w pracy zbiorowej „Handbuch der Kautschukwissenschaften” (red. Memmler K.), Verlag von S. Hirzel, Lipsk 1930, str. 1—7. [4] Mau K.: „Aus der Praxis des Gummihandwerkers”, Berliner Union, Stuttgart 1951. [5] Kielbasiński S.: „Kauczuki i tworzywa sztuczne”, PWN, Łódź 1954. [6] Ciechanowicz L.: *Elastomery* 1998, 2, nr 4, 10. [7] Anonim: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 50, 168. [8] Żarczyński A.: *Elastomery* 1998, 2, nr 4, 15. [9] Craig A. S.: „Dictionary of Rubber Technology”, Butterworths, Londyn 1969. [10] Watson W. F.: „Mechanochemical Reaction”, rozdz. XIV w pracy zbiorowej „Chemical Reaction of Polymers” (red. Fettes E. M.), Intersc. Publ., Nowy Jork 1964.
- [11] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1997, 42, 450. [12] Lüdersdorff F.: *J. Techn. Ökonom. Chemie* 1832, 15, 353; wg [3]. [13] Martin T. (red.): „Faraday’s Diary”, Bell, Londyn 1932; wg [1]. [14] Pearson H. C.: „The Rubber Country of the Amazon”, Nowy Jork 1911; wg [1, 5]. [15] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1991, 36, 409. [16] Rzymiski W. M.: *Polimery* 2001, 46, 100. [17] Coran A. Y.: „Vulcanization”, rozdz. 7, w pracy zbiorowej: „Science and Technology of Rubber” (red. Mark J. E., Erman B., Eirich F.) Academic Press, San Diego 1994; *Rubber Chem. Technol.* 1995, 68, 351. [18] Yescombe E. R.: „Plastics and Rubber World Sources of Information”, Applied Science Publishers Ltd., Londyn 1976. [19] Dawson T. R.: „Pochodne kauczuku naturalnego”, rozdz. XI, w pracy zbiorowej (tłumaczenie) „Elastomery i plastomery” (red. Houwink R.), PWT, Warszawa 1953, t. II. [20] Dogadkin B. A.: „Khimiya elastomerov”, wyd. Khimiya, Moskwa 1972.
- [21] Porejko S.: „Chemia i technologia tworzyw sztucznych”, cz. I. Politechnika, Warszawa 1944; cz. II. Politechnika Śląska, Katowice 1945. [22] Pummerer R., Koch A.: „Chemie des Kautschuks”, część B w pracy zbiorowej „Handbuch der Kautschukwissenschaften”, por. [3]. [23] Barron H.: „Nowoczesne kauczuki syntetyczne”, PWT, Warszawa 1952. [24] Baker C. S. L.: „Modified Natural Rubber”, w pracy zbiorowej: „Handbook of Elastomers. New Development and Technology” (red. Bhowmick A. K., Stephens H. L.), rozdz. 2., Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 1988. [25] Florjańczyk Z.: „Kauczuk naturalny”, rozdz. 5 w pracy zbiorowej: „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998, t. III. [26] Rzymiski W. M.: Prace Naukowe Inst. Techn. Org. i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Konferencje 1995, 19, 29, *Polimery* 1999, 44, 505. [27] Praca zbiorowa: „Encyklopediya polimerov”, t. 3., wyd. Soviet. encyklopediya, Moskwa 1977, [28] Rzymiski W. M.: Vorträge der Wiss. Tagung „Polymerwerkstoffe ’94”, Merseburg 1994, 111. [29] Rzymiski W. M.: Proc. 7th Intern. Symposium „New Trends in Rubber Industry”, Zlin 1998, 51. [30] Wong S. T., Ong L. M., Gelling I. R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1992, 45, 284.
- [31] Pummerer R., Burkard P. A.: *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.* 1992, 55, 3458. [32] Gonsovskaya T. B., Ponomarev F. G.: *Kauch. rezina* 1971, 30, nr 1, 23. [33] Baker C. S. L., Gelling I. R., Newell R.: *Rubber Chem. Technol.* 1985, 58, 67. [34] Gelling I. R.: *Rubber Chem. Technol.* 1985, 58, 86. [35] Burfield D. R., Lim K.-L., Law K. -S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 29, 1661. [36] Davies C. K. L., Wolfe S. V., Gelling I. R., Thomas A. G.: *Polymer* 1983, 24, 107. [37] Gelling I. R.: *NR Technology* 1987, 18, 21. [38] De S. K.: *Adv. Polym. Blends Alloys Technol.* 1993, 4, 12. [39] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1994, 39, 422. [40] Gelling I. R., Marrison N. J.: *Rubber Chem. Technol.* 1985, 58, 243.
- [41] Poh B. T., Tan B. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 42, 1407. [42] Teik L. Ch.: Proc. Intern. Rubb. Conf. Kuala Lumpur 1985, str. 368—385. [43] Hashim A. S., Kohjiya S.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1994, 32, 1149. [44] Rzymiski W. M., Srogosz A.: Proc. Intern. Rubb. Conf. Kuala Lumpur 1997, str. 1094. [45] Margaritis A. G., Kalfoglou N. K.: *Polymer* 1987, 28, 497. [46] Varughese K. T., De P. P., Sanyal S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 37, 2537. [47] Nasir Z. A., Ishiaku U. S., Ishak Z. A. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 951. [48] Margaritis A. G., Kallitsis J. K., Kalfoglou N. K.: *Polymer* 1987, 28, 2122. [49] Kallitsis J. K., Kalfoglou N. K.: *Angew. Macromol. Chem.* 1987, 148, 103. [50] Zhang D., Pan W.: *China Rubb. Ind.* 1993, 40, 324.
- [51] Ishiaku U. S., Shaharum A., Ishak Z. A. H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 50, 292. [52] Ishiaku U. S., Shaharum A., Ismail H.: *Polym. Internat.* 1998, 45, 83. [53] Mousa A., Ishiaku U. S., Ishak Z. A. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 1357. [54] Chen B., Liu J., Bai N. i in.: *China Rubb. Ind.* 1995, 42, 202. [55] Nambodiri C. S. S., Thomas S., De S. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, 42, 1004. [56] Yamada N., Shoji S., Sasaki H. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 855. [57] Radusch H. -J., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2001, 5, nr 2, 19; 2001, 5, nr 3, 3. [58] Rzymiski W. M., Radusch H. J.: *Polimery* 2002, 47, nr 4. [59] Metherell C.: *Rubb. Develop.* 1992, 45, nr 4, 85; *Cell Polym.* 1993, 12, 237. [60] Gelling I. R.: *NR Technol.* 1985, 16, nr 1, 1.
- [61] Tod D. A., Aubrey D. W., Datarapaiboolchi D., Wolfe S. V.: Intern. Conf. Adhesion ’90, 6 (1—64); wg CA 1993, 118, 256 427. [62] Varughese S., Tripathy D. K., De S. K.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1990, 4, 847. [63] Jean G. S., Han M. H., Gon S.: *Korean J. Chem. Technol.* 1998, 15, nr 3, 317; wg CA 1998, 129, 246 404. [64] Varughese S., Tripathy D. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 44, 1847. [65] Manna A. K., De P. P., Tripathy D. K. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 389. [66] Ishak Z. A. M.: *Eur. Polym. J.* 1995, 32, 259. [67] Manna A. K., De P. P., Tripathy D. K., De S. K., Chatterjee M. K.: *Rubb. Chem. Technol.* 1997, 70, 398 i 624. [68] Manna A. K., De P. P., Tripathy D. K., De S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 723. [69] Manna A. K., Tripathy D. K., De P. P., De S. K., Chatterjee M. K., Peiffer D. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 1895. [70] Kadir A. A. S. A.: *Rubber Chem. Technol.* 1994, 67, 537; *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 50, 88.
- [71] Harris E. M., Ghandimathi H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, 51, 804. [72] Jones K. P.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, 53, 735.