

## MODIFIKÁCIA KAUČUKOV (I) SLEDOVANIE MODIFIKÁCIE KAUČUKOV PRI PLASTIKÁCII NA DVOJVALCOCH

J. BENISKA, E. ŠTAUDNER

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave

Stále väčšie používanie plastických látok v rozličných oblastiach národného hospodárstva vyžaduje si rozširovanie ich sortimentu. Dosahuje sa to v podstate dvojakým spôsobom: hľadaním nových monomérov pre prípravu plastických látok a pomocou kopolymerizácie už známych monomérov. V poslednom čase začína nadobúdať veľký praktický význam príprava očkovaných a sledových kopolymérov. Pod očkovanými kopolymérmi sa rozumejú látky s naviazanými bočnými reťazcami jedného polyméru na molekuly druhého polyméru. Pri sledových kopolyméroch pozostáva makromolekula z viacerých za sebou naviazaných dlhších reťazcov rozličných polymérov.

Očkované (štiepené) i sledové kopolyméry sa svojimi vlastnosťami líšia od obyčajných kopolymérov, ako aj od mechanických zmesí polymérov. Predstavujú teda nový druh makromolekulových látok so špecifickými vlastnosťami.

Osobitnú skupinu modifikovaných (očkovaných a sledových) kopolymérov tvoria látky, v ktorých aspoň jednou z východiskových látok je kaučuk (prírodný alebo syntetický). Tieto látky zahrnujeme pod spoločný názov modifikované kaučuky.

Prvé pokusy týkajúce sa prípravy modifikovaných kaučukov robili už v rokoch 1938—1939 P. D. Bacon, E. H. Farmer a P. Schidrowitz. Autori uskutočňovali iniciovanú polymerizáciu niektorých vinylových monomérov v prírodnom latexe, v roztoku i v mase kaučuku [1, 2]. Neskoršie sa práce na príprave modifikovaných polymérov viedli viacerými cestami.

Dnes sa na prípravu modifikovaných polymérov používajú viaceré metódy (prenosové reakcie, využívanie reaktívnych skupín v polyméroch, pôsobenie  $\gamma$ -žiarenia, ultrafialových a röntgenových lúčov, pôsobenie ultrazvuku a pod.). Jednou skupinou metód je aj využívanie mechanického namáhania zmesí polymér—polymér a polymér—monomér.

Problematikou plastikácie a prípravou modifikovaných kaučukov na základe využitia mechanického pôsobenia na kaučuk sa podrobne zaoberali G. Ayrey, M. Pike, W. F. Watson, D. J. Angier a iní [3—8, 16]. Plastikáciu a modifikáciu robili na laboratórnom lastúrovom mastikátore vlastnej konštrukcie v atmosfére  $N_2$ . Obsah komory mastikátora bol 3—15 ml.

V. A. Dogatkin a jeho spolupracovníci sa zaoberali prípravou modifiko-

vaného kaučuku z bielej krey a SKS (butadiénstyrenový kaučuk). Pracovali na laboratórnych mikrovalcoch za nízkej teploty v atmosfére  $N_2$  alebo Ar [9].

Prípravou modifikovaných kaučukov za využitia mechanického pôsobenia na zmes kaučukov sa zapodieval i V. A. Kargin so spolupracovníkmi. Pracovali na lastúrovom laboratórnom mastikátore v atmosfére  $N_2$  s prírodným kaučukom a so syntetickými kaučukmi [SKS, SKN (butadiénakrylonitrilový kaučuk), polychloroprén] [10—12].

Z krátkeho prehľadu vidieť, že všetci autori, ktorí na prípravu modifikovaných kaučukov využívali mechanické pôsobenie na kaučuk, pracovali za podmienok studenej plastikácie. Pritom sa pokusy takmer výlučne robili na laboratórnych zariadeniach a v inertnej atmosfére.

Cieľom tejto práce bolo zistiť možnosť prípravy modifikovaných kaučukov na bežných zariadeniach (dvojvalcoch) za prítomnosti vzduchu.

## Experimentálna časť

### Materiál a zariadenie

Pri sledovaní modifikácie kaučukov sme používali prírodný kaučuk: *biela krepa* a syntetické kaučuky: butadiénstyrenový — *Buna S3* a butadiénakrylonitrilový — *Polysar N301*.

*Biela krepa*: obsah  $N_2 = 0,48\%$ , acetónový extrakt = 2,82 %, popol = 0,47 %, platičnosť = 3000° Defo, limitné viskozitné číslo v benzéne  $[\eta] = 4,3 \cdot 10^2$  ml/g.

*Buna S3*: obsah  $N_2 = 0,27\%$ , obsah styrénu = 22—23 %, fenyln- $\beta$ -naftylamin = 2,7 %, platičnosť = 2700° Defo, limitné viskozitné číslo v benzéne  $[\eta] = 3,8 \cdot 10^2$  ml/g.

*Polysar N301*: obsah  $N_2 = 8,48\%$ ,  $N_2$  po extrakcii = 8,10 %, čo odpovedá 30,70 % akrylonitrilu, platičnosť = 1500° Defo, limitné viskozitné číslo v acetóne  $[\eta] = 0,93 \cdot 10^2$  ml/g.

Modifikáciu sme uskutočnili na dvojvalcoch. Rozmery valcov: dĺžka 400 mm,  $\varnothing$  150 mm, rýchlosť predného valca 21,5 ot./min. Zadný valec sa otáčal rýchlejšie, frikcia 1:1,2. Valce sa dali chladit' vodou alebo vyhrievať parou.

Na modifikáciu sme používali kaučuky v pomere 1:1. Pracovali sme s týmito kombináciami kaučukov:

- a) biela krepa — Buna S3,
- b) biela krepa — Polysar,
- c) Buna S3 — Polysar.

Pre porovnanie vlastností sme pripravili zmesi súčasne i oddelene plastikované. Kaučuky sme pred súčasnou plastikáciou zmiešali na vyhriatých valcoch (70—75 °C) niekoľkonásobným prepustením cez valce pri medzere 1—2 mm. Po jednodňovom státi sme zmesi plastikovali pri teplote 20—25 °C (za intenzívneho chladenia valcov). Medzera medzi valcami pri modifikácii bola 0,1—0,15 mm, doba plastikácie 5, 10 a 20 minút.

Za rovnakých podmienok sme vykonali aj plastikáciu samotných kaučukov. Kaučuky po plastikácii stáli 1 deň a potom sme ich zmiešali na teplých valcoch v pomere 1:1 (2—3 minúty pri 70—75 °C). Návažok zmesí i samotných kaučukov pri plastikácii bol 400 g.

### Metódy sledovania priebehu modifikácie

Pri sledovaní tvorby modifikovaných kaučukov je veľmi dôležitý výber metód na určenie vznikajúceho kopolyméru. V doteraz publikovaných prácach sa používali predo-

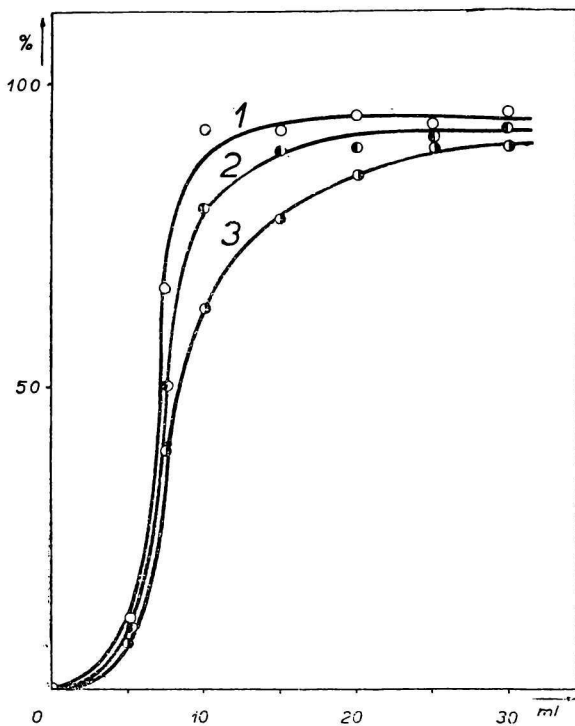
všetkým tieto metódy: stanovenie množstva gélu rozpúšťaním v benzéne, chloroforme a v iných rozpúšťadlách počas 4—5 dní na vzduchu alebo v inertnej atmosfére, frakčné a selektívne zrážanie [5, 4, 8, 9, 6], selektívne rozpúšťanie [9], selektívna extrakcia [13, 14], selektívna vulkanizácia [4, 9], zmena plastičnosti a charakteristickej viskozity  $[\eta]$ , napučovanie a pod.

V našej práci sme priebeh modifikácie kaučukov sledovali týmito metódami:

a) *Stanovenie plastičnosti.* Plastičnosť sa merala na prístroji Defo podľa ČSN 621410 a sledovala sa v závislosti od času plastikácie.

b) *Limitné viskozitné číslo.* Stanovovalo sa na Ubbelohdeho viskozimetri Oa pri teplote  $20 \pm 0,05$  °C. Koncentrácia roztokov bola 0,025—0,1 g na 100 ml roztoku. Ako rozpúšťadlo sa použil predestilovaný toluén (pre Polysar sa použil acetón). Sledovala sa závislosť  $[\eta]$  ml/g od času plastikácie (pri neplastikovanej bielej krepke sa takto zistilo len  $[\eta]$  sólu).

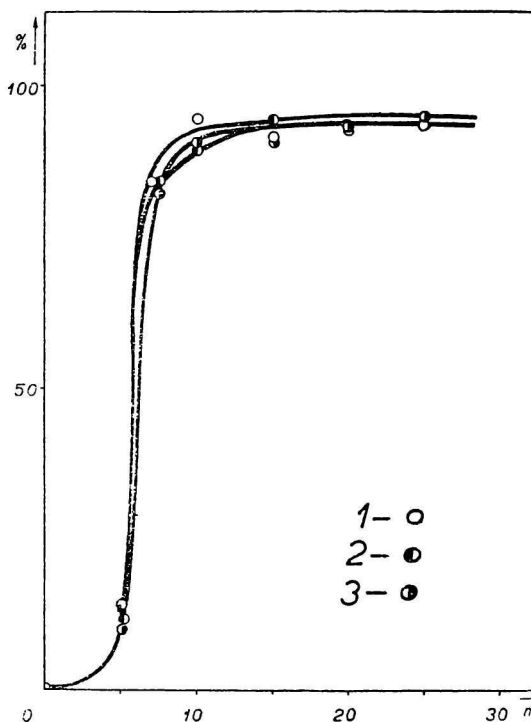
c) *Selektívne zrážanie.* Roztoky kaučukov v benzéne o konc. 1—2 % sme zrážali acetónom. Množstvo acetónu potrebné na úplné vyzrážanie sme zistili sériou pokusov, v ktorých sme zisťovali stupeň vyzrážania v závislosti od množstva acetónu pridaného



Graf 1. Priebeh zrážania roztokov bielej krepky acetónom.

1. 5' plast., 2. 10' plast., 3. 20' plast.

Os poradnic: % vyzrážanej bielej krepky z 5 ml roztoku v benzéne,  
os úsečiek: ml acetónu.



Graf 2. Priebeh zrážania roztokov Buny S3 acetónom.

1. 5' plast., 2. 10' plast., 3. 20' plast.

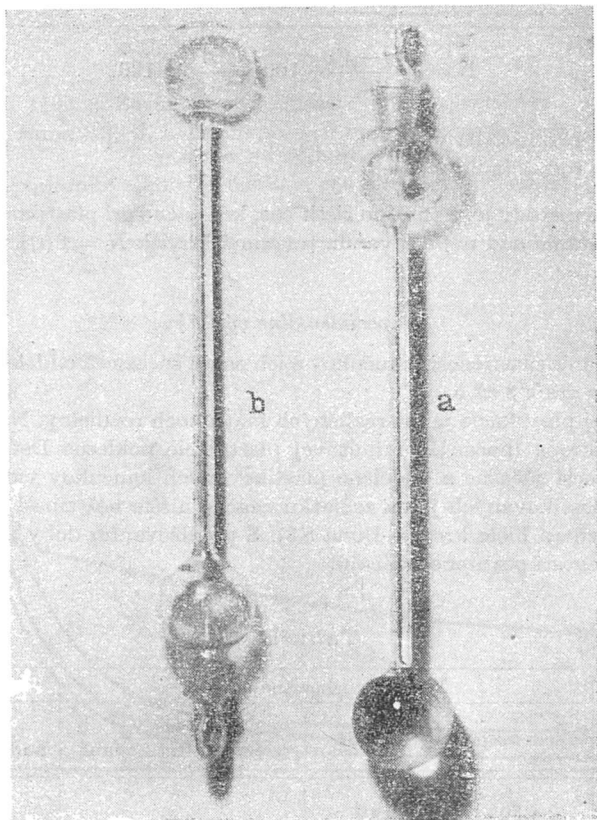
Os poradnic: % vyzrážanej Buny S3 z 5 ml roztoku v benzéne,  
os úsečiek: ml acetónu.

k 5 ml roztoku kaučukov. Pokusy sme robili s kaučukmi rôznu dobu plastikovanými. Výsledky uvádzame na grafe 1 a 2.

Z grafov vidieť, že na úplné vyzrážanie kaučukov (biela krepa, resp. Buna S3) stačí k 5 ml roztoku v benzéne pridať 25 ml acetónu. Tieto údaje súhlasia s literatúrou [9, 6]. Pri bielej krepke v dôsledku plastikácie dochádza k určitému zvýšeniu rozpustnosti. Rozpustnosť Bunu S3 sa s plastikáciou nemení (za uvedených podmienok plastikácie).

Vyzrážané kaučuky sme odfiltrovali a premyli zmesou benzén—acetón (pomer bol taký ako po vyzrážaní), načo sme ich vysušili pri teplote 70 °C do konštantnej váhy. Selektívne zrážanie sme mohli použiť pri zmesiach: a) biela krepa—Polysar, b) Buna S3—Polysar, pretože Polysar je rozpustný v acetóne. Zníženie množstva vyzrážanej bielej krepky alebo Bunu S3 po modifikácii poukazuje na vznik kopolyméru. Táto metóda dovoľuje zistiť len množstvo jedného kaučuku, ktoré sa naviazalo na druhý kaučuk, avšak nie absolútne množstvo kopolyméru.

d) *Selektívne rozpúšťanie.* Pri zmesiach biela krepa—Buna S3 sa nedalo selektívne zrážanie použiť, pretože obidva kaučuky majú veľmi podobnú rozpustnosť v rozličných rozpúšťadlách. V tomto prípade sme preto použili metódu selektívneho rozpúšťania [9].



Obr. 1. Fedotovov prístroj na napučívanie.  
a) poloha pri odčítaní, b) poloha pri napučívaní.

Ako rozpúšťadlo slúžila zmes benzén—metyletylketón v pomere 1:4. V tejto zmesi sa biela krepa nerozpúšťa v priebehu 48 hodín, kým Buna S3 sa za tento čas úplne rozpustí. Treba poznamenať, že s časom plastikácie sa do určitej miery zvyšuje i rozpustnosť bielej krepky. Aj napriek tomu rozdiely v rozpustnosti zmesí súčasne a oddelene plastikovaných dávajú možnosť usudzovať na vznik modifikovaných kaučukov.

Na selektívne rozpúšťanie sme navažovali asi 0,25 g vzoriek a pridali sme 25 ml zmesi rozpúšťadla. Rozpúšťanie prebiehalo 48 hodín za občasného intenzívneho pretrepávania. Množstvo rozpustenej časti sme stanovili odparením a vysušením alikvotného podielu roztoku.

e) *Napučiavanie*. Rozdiely v napučíavaní zmesí súčasne a oddelene plastikovaných môžu slúžiť ako kvalitatívny ukazovateľ priebehu modifikácie. Napučíavanie sme sledovali pri zmesiach Buna S3—Polysar vo Fedotovovom prístroji (obr. 1). Na napučíavanie sme použili benzén. Návažok kaučukových zmesí bol asi 1 g. Prístroj sa naplní rozpúšťadlom tak, aby v polohe *a* bola hladina rozpúšťadla v blízkosti hornej banky. Na háčik zátky sa upevní vzorka kaučuku a uzavrie sa. Napučíavanie sa robí v polohe *b*. Po určitej dobe sa prístroj obráti do polohy *a* a po vytemperovaní (na 20 °C) sa odčíta poloha menisku. Meranie sa uskutočňovalo v rôznych časových intervaloch. Napučíavanie sa vyjadruje v ml rozpúšťadla na 100 g kaučuku.

$$N = \frac{V_0 - V_t}{g} \cdot 100 = \frac{\Delta V}{g} \cdot 100,$$

kde  $V_0$  = objem rozpúšťadla v čase  $t = 0$ ,

$V_t$  = objem rozpúšťadla v čase  $t$ .

Výhodou tejto metódy je, že možno zistiť čas, keď začne pri plastikovaných kaučukoch prevládať rozpúšťanie nad napučíavaním [maximá kriviek  $N = f(t)$ ].

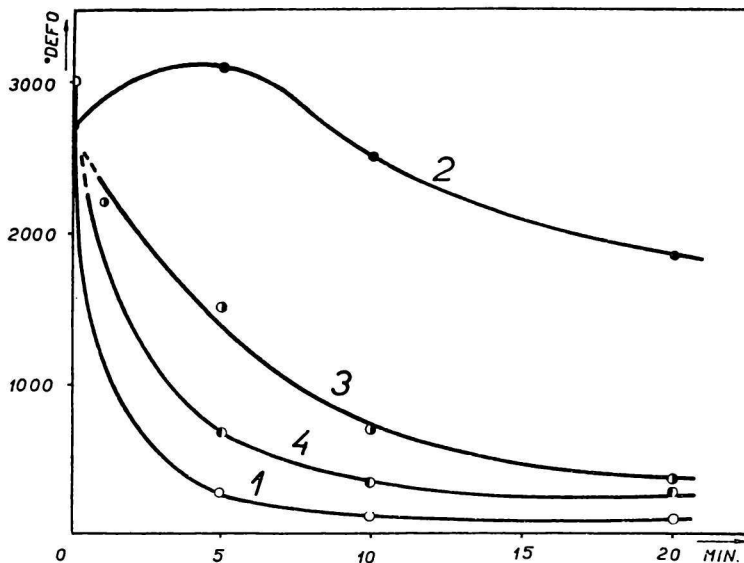
#### Experimentálne výsledky

Výsledky merania plastičnosti kaučukov a ich zmesí súčasne a oddelene plastikovaných sú znázornené na grafe 3 až 5.

Efekt studenej plastikácie je pri rozličných kaučukoch rozdielny. Najintenzívnejšie sa odbúrava biela krepa (počas 10 minútovej plastikácie poklesne Defo z 3000 na 100). Z porovnania zmesí súčasne a oddelene plastikovaných kaučukov vidieť, že plastičnosť zmesí súčasne plastikovaných je na začiatku značne nižšia než zmesí oddelene plastikovaných (najmä zmesí biela krepa—Buna S3). S predlžovaním doby plastikácie sa tieto rozdiely v plastičnosti postupne strácajú.

Tabuľka 1

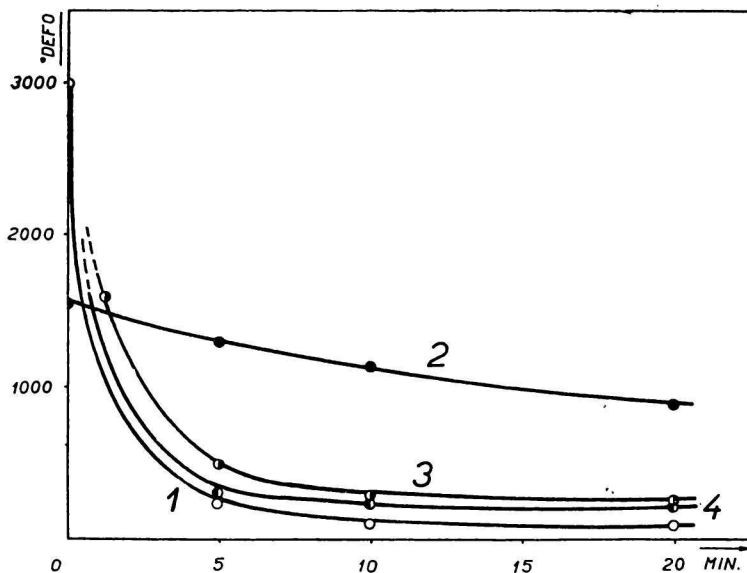
Čas plastikácie min.	Limitné viskozitné číslo			[ $\eta$ ] 100 ml/g
	Biela krepa	Buna S3	Biela krepa súčasne plastikovaná	Buna S3 oddelene plastikovaná
0	4 30	3,40	2,36	2,36
5	2,50	3,15	2,06	1,93
10	1,80	2,85	1,87	1,63
20	1,15	2,55	—	1,55



Graf 3. Závislosť plastičnosti od času plastikácie.

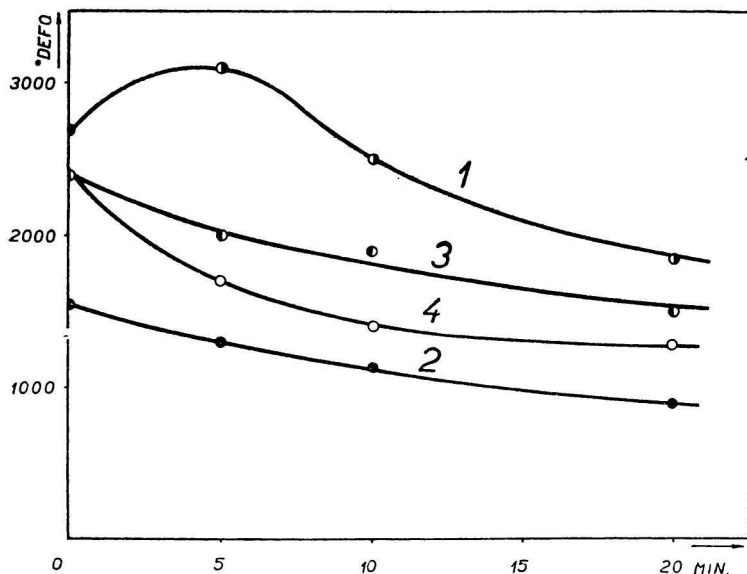
1. biela krepa, 2. Buna S3, 3. biela krepa + Buna S3 súčasne plast., 4. biela krepa +  
+ Buna S3 oddelene plast.

Os poradnic: °Defo, os úsečiek: čas plastikácie v minútach.



Graf 4. Závislosť plastičnosti od času plastikácie.

1. biela krepa, 2. Polysar, 3. biela krepa + Polysar súčasne plast., 4. biela krepa +  
+ Polysar oddelene plast. Ďalšie označenie ako na grafe 3.



Graf 5. Závislosť plastičnosti od času plastikácie.

1. Buna S3, 2. Polysar, 3. Buna S3 + Polysar súčasne plast., 4. Buna S3 + Polysar oddelene plast. Ďalšie označenie ako na grafe 3.

V tab. 1 sú uvedené hodnoty limitného viskozitného čísla [17] bielej krepky, Bunu S3 a ich zmesí súčasne a oddelene plastikovaných v závislosti od času plastikácie.

V súhlase s priebehom plastičnosti viskozita súčasne plastikovaných zmesí klesá pomalšie než zmesí oddelene plastikovaných.

Výsledky selektívneho zrážania a rozpúšťania zmesí kaučukov potvrdili predpoklad, že rozdiely v plastičnosti i v limitnom viskozitnom čísle medzi súčasne a oddelene plastikovanými zmesami kaučukov sú zapríčinené aj tvorbou modifikovaného kaučuku pri súčasnej plastikácii.

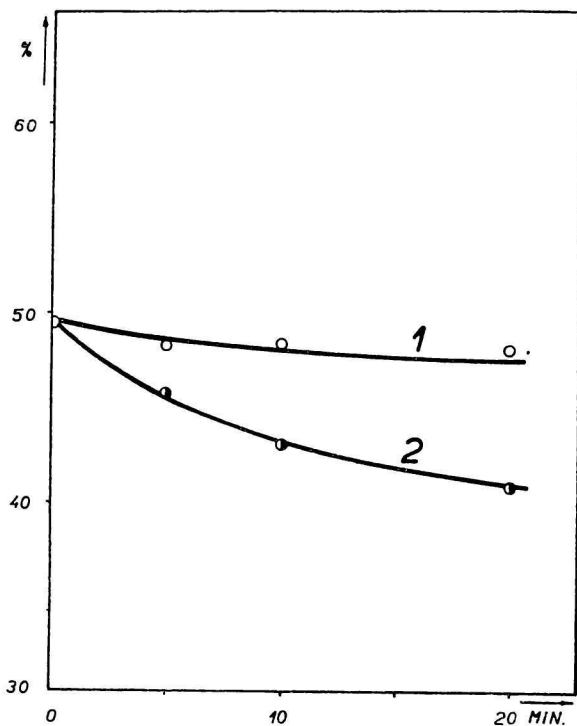
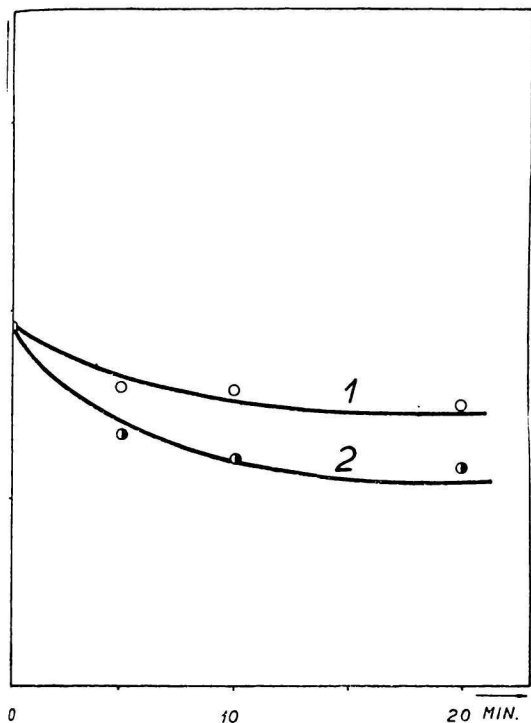
Na grafe 6 a 7 je znázornený priebeh selektívneho zrážania zmesí biela krepka—Polysar, resp. Buna S3—Polysar.

Ako na grafoch vidieť, modifikácia prebieha v prvých fázach súčasnej plastikácie. Množstvo bielej krepky, naviazanej na Polysar, po 20 minútovej plastikácii je asi 7 % z jej celkového množstva. Bunu S3 je na Polysar naviazané asi 14 % po 20 minútovej plastikácii.

Z grafu 1, ako aj z grafu 6 vidieť, že v dôsledku plastikácie sa oniečo zvyšuje rozpustnosť bielej krepky, čo je zrejme spôsobené vznikom nízkomolekulových produktov počas odbúrania.

Selektívne rozpúšťanie zmesí biela krepka—Buna S3 zobrazuje graf 8. Zvyšovanie rozpustnosti bielej krepky pri súčasne plastikovaných zmesiach je spôsobené vznikom kopolyméru s Bunou S3, ktorá ju strháva do roztoku. Z grafu 8 je zrejmé, že po 20 minútovej plastikácii sa na Bunu S3 naviaže asi 8,5 % bielej krepky z jej celkového množstva.

Je veľmi pravdepodobné, že skutočné množstvá naviazaných kaučukov budú vo všetkých prípadoch vyššie. Časť kopolyméru môže byť zadržovaná alebo v zrazenine pri



Graf 6. Selektívne zrážanie zmesi biela krepa—Polysar.

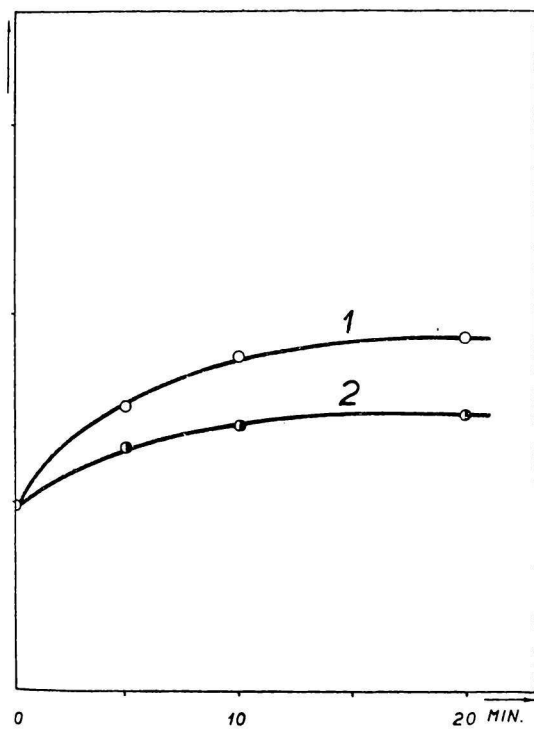
1. oddelene plastikované, 2. súčasne plastikované.

Os poradnic: % vyzrážaných kaučukov,  
os úsečiek: čas plastikácie v minútach.

Graf. Selektívne zrážanie zmesi Buna S3 + Polysar.

1. oddelene plastikované, 2. súčasne plastikované.

Ďalšie označenie ako na grafo 6.



Graf 8. Selektívne rozpúšťanie zmesi biela krepa + Buna S3.

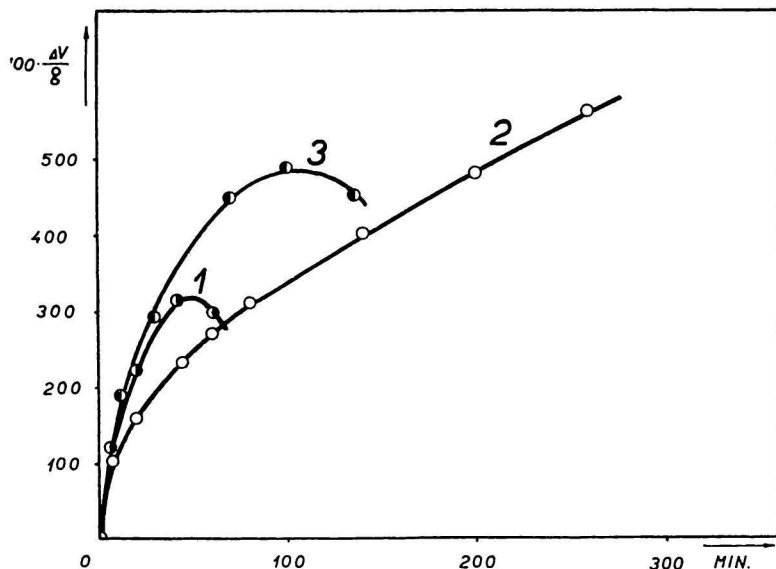
1. súčasne plastikované, 2. oddelene plastikované.

Os poradnic: % rozpustnej časti,  
os úsečiek: čas plastikácie v minútach.



selektívnom zrážaní, alebo v nerozpustnej časti pri selektívnom rozpúšťaní. Môže k tomu dôjsť najmä vtedy, ak v molekule kopolyméru prevláda menej polárna zložka.

Kinetika napučievania zmesí Buna S3—Polysar súčasne a oddelene plastikovaných je uvedená na grafe 9 a 10. (Napučíavanie sa robilo v benzéne.)



Graf 9. Kinetika napučievania v benzéne.

1. Buna S3, 2. Polysar, 3. Buna S3 + Polysar.

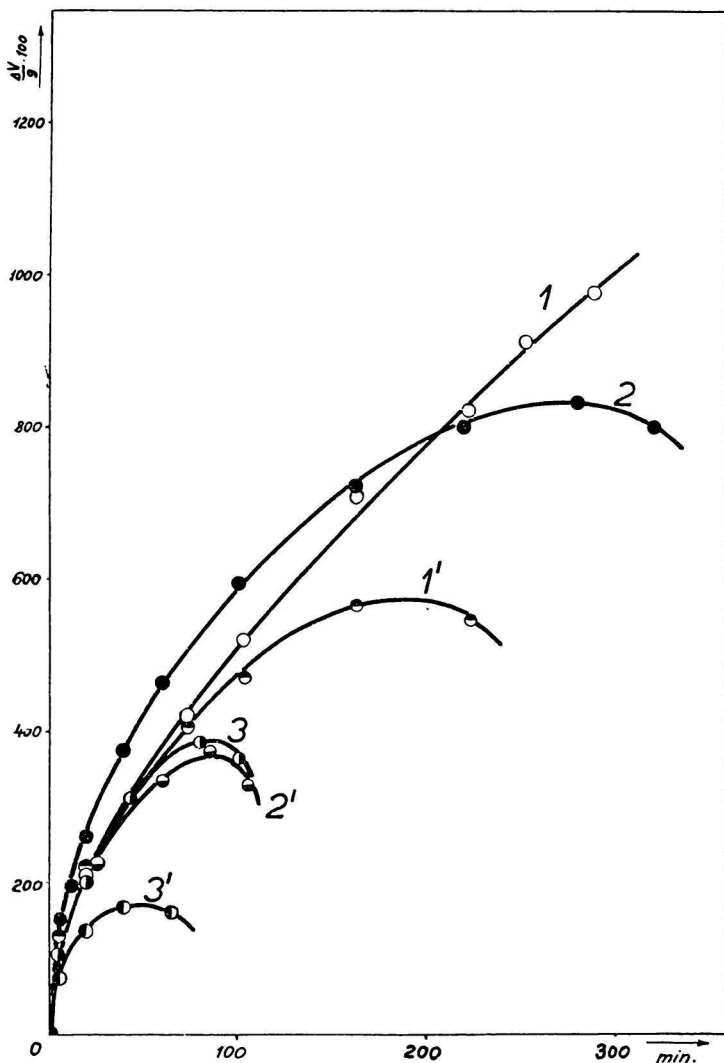
Os poradnic: objem rozpúšťadla v ml na 100 g kaučuku  $\frac{\Delta V}{g} \cdot 100$ ,  
os úsečiek: čas napučievania v minútach.

Maximá kriviek na grafe 9 a 10, ako aj časy ich dosiahnutia sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

Čas plastikácie min.	Súčasne plastikované		Oddelene plastikované	
	Výška maxima	Poloha maxima (min.)	Výška maxima	Poloha maxima (min.)
0	500	100	500	100
5	vyše 1000	vyše 300	565	185
10	820	267	370	85
20	360	83	170	50

Maximá kriviek napučievania [ $N = f(t)$ ] odpovedajú dobe, keď začne rozpúšťanie prevládať nad napučíavaním, a môžu byť meradlom odolnosti voči danému rozpúšťadlu. Z grafu 9 a 10 a z tab. 2 vidieť, že súčasne plastikované zmesi kaučukov sa rozpúšťajú



Graf 10. Kinetika napučievania zmesí Buna S3 + Polysar.

1, 2, 3 — súčasne plastikované zmesi, 1', 2', 3' — oddelene plastikované zmesi, 1, 1' — 5 min. plast., 2, 2' — 10 min. plast., 3, 3' — 20 min. plast.

Ďalšie označenie ako na grafe 9.

pomalšie než im odpovedajúce zmesi z oddelene plastikovaných kaučukov. Najväčšie rozdiely sú v prvých fázach plastikácie. Ešte po 10 minútovej plastikácii je rozpúšťanie značne pomalšie pri súčasne plastikovaných zmesiach než pri zmesiach z neplastikovaných kaučukov, čo je zrejme spôsobené vznikom kopolyméru.

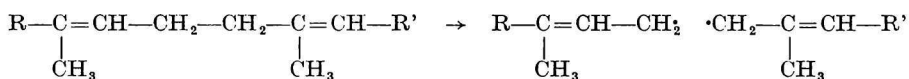
Napučiavanie zároveň poukazuje na zvýšenú odolnosť súčasne plastikovaných zmesí voči rozpúšťadlám (benzén).

### Diskusia

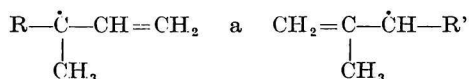
Podmienkou prípravy modifikovaných kaučukov pri súčasnej plastikácii je vznik voľných radikálov v dôsledku mechanického pôsobenia na molekuly kaučuku. Hypotézu o radikálovom priebehu plastikácie vyslovili W. Kauzman a A. Eyring [15]. Experimentálne túto hypotézu dokázali G. Ayrey, C. G. Moore a W. F. Watson [16] pri plastikácii prírodného kaučuku v inertnej atmosfére za pridania Goldschmidtovho radikálu (1,1-difeny-2-pikryl-hydrazyl) a butadiénstyrénového kaučuku v inertnej atmosfére za pridania 1,1-dinaftyl-(<sup>35</sup>S)-disulfidu [16].

Dnes je už vo všeobecnosti prijatý názor, že pri studenej plastikácii dochádza k mechanickému trhaniu makromolekúl kaučuku, pričom vznikajú makroradikály. Tieto reagujú s akceptormi radikálov (s nízkomolekulovými látkami, predovšetkým s O<sub>2</sub>) za vzniku makromolekúl o nižšej strednej molekulovej váhe, čo vedie k odbúraníu kaučuku.

Trhanie primárnych väzieb pri studenej plastikácii je umožnené veľkou pravdepodobnosťou lokalizácie napätia na jednotlivých makromolekulách. Ak napätie prevýši väzbovú energiu primárnej väzby, dôjde k jej rozrušeniu, pričom vzniknú radikály. Pri prírodnom kaučuku sa makromolekula najpravdepodobnejšie roztrhne v polohe 1,4 (približne v strede), pretože táto väzba je najslabšia v dôsledku mezoméneho účinku dvojitych väzieb. Vzniknú pri tom relatívne stabilné radikály alylového typu [2]:



Tieto radikály sa môžu ďalej prešmykovať na radikály typu



Vzniknuté radikály môžu ďalej reagovať rôznym spôsobom: môžu sa rekombinovať, reagovať s nezmenenými makromolekulami alebo s inými makroradikálmi za tvorby sledových a očkovaných kopolymérov.

Tieto reakcie predovšetkým prebiehajú v inertnej atmosfére. Za prítomnosti vzduchu (O<sub>2</sub>) dochádza k odbúraníu v dôsledku reakcie makroradikálov s O<sub>2</sub>. Táto reakcia prebieha ľahko a už pri veľmi nízkych koncentráciách O<sub>2</sub> je nulového poriadku. Jej aktivačná energia sa blíži k nule, pretože kyslík vstupuje do reakcie ako radikál [17]. Tvorí sa pri tom kyslíkaté radikály. Tieto za podmienok studenej plastikácie prechádzajú prevažne na hydroperoxydy, ktoré sa rozpadávajú až pri vyšších teplotách za vzniku kyslíkatých R—O• radikálov. (Ich využitie na modifikáciu kaučukov pri horúcej plastikácii budeme rozoberať v ďalšej práci.) Ak sa pri studenej plastikácii zmes kaučukov podrobí veľmi intenzívnej deštrukcii (práca za nízkych teplôt a pri úzkej

medzere medzi valcami), dochádza aj napriek značnej dezaktivácii makroradikálov kyslíkom a prítomnými nízkomolekulovými nekaučukovými prímiesami k vzniku modifikovaného kopolyméru, dôkazom čoho sú rozdielne hodnoty v plastičnosti,  $[\eta]$ , v selektívnom zrážaní a rozpúšťaní zmesí oddelene a súčasne plastikovaných kaučukov.

Priebeh selektívneho rozpúšťania a zrážania, ako aj iných vlastností modifikovaných kaučukov v závislosti od doby plastikácie poukazuje na to, že najintenzívnejšie odbúranie a teda aj tvorba makroradikálov prebieha v prvých fázach plastikácie, kým je viskozita kaučuku vysoká (asi prvých 10 minút). Pri ďalšej plastikácii množstvo modifikovaného kaučuku vzrastá len málo. Treba pritom poznamenať, že súčasne s tvorbou modifikovaného kaučuku prebieha veľmi intenzívne odbúranie, ktorému podliehajú aj makromolekuly modifikovaného kaučuku.

Množstvo modifikovaných kaučukov vznikajúcich pri studenej plastikácii zmesí kaučukov na vzduchu, ako sa dá usudzovať zo selektívneho zrážania, resp. rozpúšťania, je pomerne malé. Aj napriek tomu sú značné rozdiely vo vlastnostiach zmesí súčasne a oddelene plastikovaných (napučíavanie a rozpustnosť). Pri modifikovaných kaučukoch sa v porovnaní s mechanickými zmesami kaučukov zlepšuje najmä odolnosť voči nepolárnym rozpúšťadlám, predovšetkým pri zmesiach plastikovaných kratšiu dobu, čo je spôsobené difilnosťou makromolekúl modifikovaných kaučukov.

### Súhrn

Opisuje sa súčasná a oddelená plastikácia dvojíc neextrahovaných kaučukov (biela krepa—Buna S3, biela krepa—Polysar, Buna S3—Polysar). Plastikácia sa robila na dvojvalcoch pri nízkych teplotách (20—25 °C) na vzduchu.

Priebeh modifikácie sa sledoval viacerými metódami: meraním plastičnosti, charakteristickej viskozity, selektívneho zrážania alebo rozpúšťania a napučíavania. Týmito metódami sa zistilo, že pri studenej plastikácii zmesí kaučukov na vzduchu dochádza k tvorbe modifikovaných kaučukov.

Vlastnosti pripravených modifikovaných kaučukov sa značne líšia od vlastností mechanických zmesí kaučukov (rozpustnosť, napučíavanie).

### МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ (I) ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАУЧУКОВ ПРИ ПЛАСТИКАЦИИ НА ВАЛЦАХ

И. БЕНИСКА, Э. ШТАУДНЕР

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

#### Выводы

В работе описывается совместная и раздельная пластикация пар неэкстрагированных каучуков (светлый креп—Буна S<sub>3</sub>, светлый креп—Полисар, Буна S<sub>3</sub>—Полисар). Пластикация проводилась на валцах при низких температурах (20—25°) на воздухе.

Процесс модификации исследовался различными методами: измерением пластичности, характеристической вязкости, селективного осаждения или растворимости и набухания. Этими методами установлено, что при холодной пластикации смесей каучуков на воздухе происходит образование модифицированных каучуков (межполимеров).

Свойства приготовленных модифицированных каучуков резко отличаются от свойств механических смесей каучуков (растворимость, набухание).

Поступило в редакцию 24. 10. 1960 г.

## MODIFIKATION VON KAUSCHUKEN (I) UNTERSUCHUNG DER MODIFIKATION VON KAUSCHUKEN BEI DER PLASTIZIERUNG AUF WALZWERKEN

J. BENISKA, E. ŠTAUDNER

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die gleichzeitige und getrennte Plastizierung (Mastikation) von Paaren nichtextrahierter Kautschuke beschrieben (Helle Crepe—Buna S3, Helle Crepe—Polysar, Buna S3—Polysar). Die Plastizierung wurde auf Walzwerken bei niedrigen Temperaturen (20—25 °C) an der Luft durchgeführt.

Der Verlauf der Modifikation wurde mittels mehrerer Methoden untersucht: durch Messung der Plastizität, der charakteristischen Viskosität, der selektiven Fällung, oder des Lösens und der Quellung. Durch diese Methoden wurde festgestellt, dass es bei einer kalten Plastizierung von Kautschukgemischen an der Luft zur Bildung modifizierter Kautschuke kommt.

Die Eigenschaften der hergestellten modifizierten Kautschuke unterscheiden sich bedeutend von den Eigenschaften mechanischer Kautschukgemische (Löslichkeit, Quellung).

In die Redaktion eingelangt den 24. 10. 1960

### LITERATÚRA

1. Le Bras J., Chim. techn. polim. No 2, 55 (1958); Kautschuk u. Gummi 10, 194 (1957). — 2. Le Bras J., Compognan P., Delalande H., *Novyje kaučuki*, Moskva 1958, 164; Revue générale du caoutchouc 33, 148 (1956). — 3. Watson W. F., Wilson D. J., J. Sci. Instr. 31, 398 (1954). — 4. Angier D. J., Watson W. F., J. Polymer Sci. 18, 129 (1955); *Novyje kaučuki*, Moskva 1958, 122. — 5. Angier D. J., Watson W. F., J. Polymer Sci. 20, 235 (1956); *Novyje kaučuki*, Moskva 1958, 142. — 6. Angier D. J., Watson W. F., Trans. IRI 33, 22 (1957). — 7. Watson W. F., Wilson D. J., Rubb. Plast. Age 38, 982 (1958). — 8. Angier D. J., Farlie E. D., Watson W. F., Trans. IRI 34, 8 (1958); Chim. techn. polim. No 5, 78 (1958). — 9. Dogadkin V. A., Kuleznev V. N., Tarasova Z. N., Koloid. ž. 20, 43 (1958). — 10. Kargin V. A., Kovarskaja B. K., Golubenkova L. I., Akutin M. S., Slonimskij G. L., Dokl. Akad. nauk SSSR 112, 485 (1957).

11. Kargin V. A., Kovarskaja B. K., Golubenkova L. J., Akutin M. S., Slonimskij G. L., Chim. promyšlennost 12, 13 (1957). — 12. Kargin V. A., Kovarskaja B. K., Golubenkova L. J., Akutin M. S., Slonimskij G. L., Chim. promyšlennost

- No 2, 77, 13 (1957). — 13. Merrett F. M., Trans. Faraday Soc. 50, 759 (1954). — 14. Merrett F. M., Wood R. J., Trans. Proc. Roy. Soc. 32, 27 (1956); *Novyje kaučuki*, Moskva 1958, 102. — 15. Kauzman W., Eyring A., J. Am. Chem. Soc. 62, 3113 (1950). — 16. Ayrey G., Moore C. G., Watson W. F., J. Polymer Sci. 19, 1 (1956). — 17. Grassi N., *Chimija processov destrukcii polimerov*, Moskva 1959, 127—192.

Do redakcie došlo 24. 10. 1960

*Adresa autorov:*

*Doc. inž. Jozef Beniška C. Sc., inž. Emil Štaudner, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*