

Modifikácia kaučukov (III) Štúdium prípravy modifikovaných polymérov na báze plastikovaného kaučuku*

J. BENISKA, E. ŠTAUDNER

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Modifikované (očkované a sledové) polyméry možno pripraviť viacerými metódami (využitie reaktívnych skupín v polymére alebo zavedenie reaktívnych skupín do polyméru, prenosové reakcie, mechanickochemické a radiačné metódy a pod.).

Možnosťou prípravy očkovaných a sledových kopolymérov s využitím zavedenia reaktívnych skupín do polyméru sa zaoberali viacerí autori. J. Walther [1] pozoroval, že prítomnosť polymetylmetakrylátu zvyšuje rýchlosť polymerizácie metylmetakrylátu. Pri analýze zistil, že zvyšovanie rýchlosti je spôsobené peroxydmi prítomnými v polymetylmetakryláte. Na podobnom princípe sa zakladá aj sledovanie ďalších autorov [2, 3]. V podstate ide o zavádzanie peroxydických skupín do polyméru pôsobením O_2 alebo O_3 za rôznych podmienok. Tieto peroxydy sa vplyvom tepla rozpadávajú na radikály a iniciujú polymerizáciu prítomného monoméru, v dôsledku čoho vzniká modifikovaný kopolymér. Polyméry sa oxydovali vo forme fólií latexu a pod.

Oxydáciu polymérov, najmä kaučukov, možno uskutočňovať aj pomocou studenej plastikácie; na základe literatúry [4, 5] možno predpokladať, že pritom vznikajú peroxydické a hydroperoxydické skupiny v dôsledku reakcie makroradikálov s kyslíkom.

V práci sa sledovala možnosť prípravy modifikovaných polymérov na báze plastikovaného kaučuku a vinylových monomérov.

Experimentálna časť

Chemikálie a zariadenia

Používal sa neextrahovaný prírodný kaučuk (biela krepa), obsah N_2 0,475 %, acetónový extrakt 2,82 %, popol 0,47 %, limitné viskozitné číslo frakcie sólu v benzéne pri 20 °C $[\eta] = 4,3 \cdot 10^2$ ml/g.

Ako monoméry sa použili: akrylonitril — AN ($n_D^{20} = 1,393$, $d_4^{20} = 0,797$), metylmetakrylát — MMK ($n_D^{20} = 1,413$, $d_4^{20} = 0,927$) a styrén ($n_D^{20} = 1,547$, $d_4^{20} = 0,906$), všetky dvakrát predestilované za vákuu na vodnej výveve.

* Prednesené na Konferencii o chemických premenách polymérov v Smoleniciach 12.—15. septembra 1962.

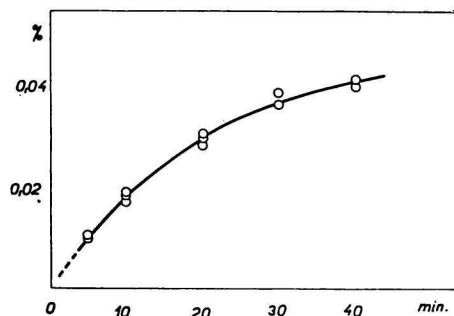
Plastikácia kaučuku (asi 300 g) sa robila na laboratórnych dvojvalcoch. Rozmery valcov: dĺžka 400 mm, priemer 150 mm. Rýchlosť predného valca bola 25,5 ot./min., zadný valec sa otáčal rýchlejšie; frikcia 1 1,2. Medzera medzi valcami bola 0,2 — 0,3 mm. Valce sa chladili vodou.

Za účelom stanovenia podmienok modifikácie kaučuku monomérmí bolo potrebné poznať priebeh tvorby peroxydov počas plastikácie a ich rozpad pri nahrievaní plastikovaného kaučuku. Orientačne sa zistilo, že peroxydy, resp. hydroperoxydy sa rozpadávajú počas státia plastikovaného kaučuku už pri laboratórnej teplote, a preto sa ich množstvo (percento aktívneho kyslíka —O—O—) stanovovalo bezprostredne pred modifikáciou jodometricky. (Pri plastikácii kaučuku vznikajú peroxydy a najmä hydroperoxydy. Jodometricky sa stanovovalo ich celkové množstvo tak, že sa do chloroformového roztoku kaučuku pridal nasýtený vodný roztok KJ alebo NaJ a kyselina octová a po určitej dobe státia sa vylúčený jód titroval 0,005 N-Na₂S₂O₃ na škrobový maz. Stanovenie sa robilo v dusíkovej atmosfére. Paralelne sa robil slepý pokus. Metodiku stanovenia podrobne opíšeme v ďalšej práci.)

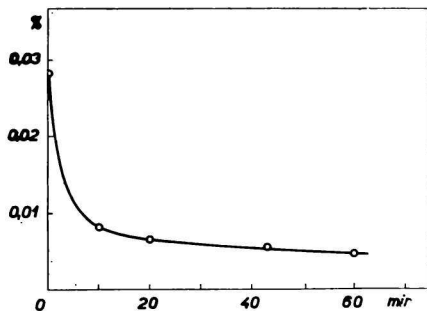
Na obr. 1 je znázornená závislosť množstva peroxydov (aktívneho kyslíka) od doby plastikácie pri 20 — 25 °C. Ako vidieť, množstvo peroxydov s dobou plastikácie vzrastá, pričom rýchlosť ich tvorby je najväčšia na začiatku plastikácie.

Kinetika rozpadu peroxydov pri teplote 100 ± 0,5 °C v kaučuku plastikovanom 20 minút sa sledovala v sklenených ampulkách v inertnej atmosfére (N₂). Inertná atmosféra sa dosiahla tak, že sa ampulky s kaučukom vevakuovali olejovou výevou a vákuum sa zrušilo vpustením dusíka; postup sa opakoval trikrát. Návažky vzoriek boli 0,4 — 1,5 g podľa očakávaného množstva peroxydov. Výsledky sú zhrnuté na obr. 2, na ktorom vidieť, že prevažné množstvo peroxydov sa rozpadne na začiatku zahrievania (asi za 20 — 30 minút); ďalej sa rýchlosť rozpadu postupne znižuje.

Modifikácia kaučuku monomérmí sa sledovala v sklenených ampulkách v inertnej atmosfére za podmienok, ako sme uviedli vyššie. K návažku (asi 0,2 g) plastikovaného kaučuku sa z mikrobyrety pridal 1 ml čerstvo predestilovaného monoméru. Ampulka sa zatavila pod dusikom a kaučuk sa nechal 12 hodín v tme pri laboratórnej teplote napučiavať. Potom sa ampulky nahrievali v glycerínovej kúpeli pri rôznych teplotách (doba temperovania na začiatku bola 2 — 3 minúty) a v určitých časových intervaloch sa vyberali



Obr. 1. Kinetika tvorby peroxydov v kaučuku plastikovanom pri 20—25 °C. Os úsečiek: doba plastikácie v minútach; os poradnic: množstvo aktívneho kyslíka —O—O— v %.



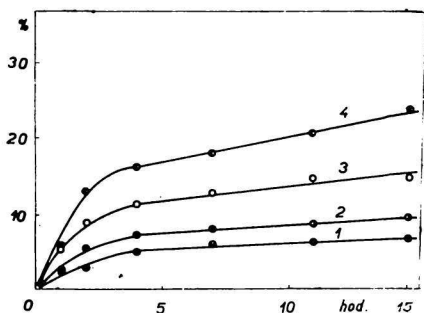
Obr. 2. Kinetika rozpadu peroxydov pri teplote 100 °C. Os úsečiek: doba zahrievania v minútach; os poradnic: množstvo aktívneho kyslíka —O—O— v %.

a hneď ochladili zmesou ľadu a soli. Po otvorení sa ampulky spolu s obsahom vysušili za vákuu do konštantnej váhy. Váhový prírastok kaučuku sa vyjadril ako percento konverzie monoméru na kaučuk alebo na monomér.

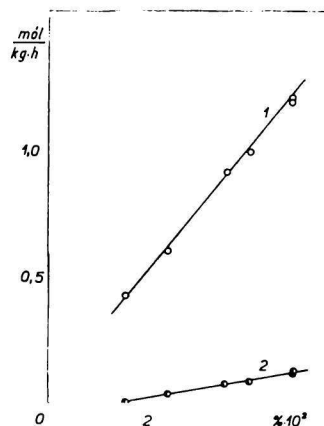
Modifikácia kaučuku akrylonitrilom (AN) sa uskutočňovala pri teplote $120 \pm 0,5$ °C s kaučukom plastikovaným 5, 10, 20 a 30 minút.

Na obr. 3 vidieť, že množstvo AN naviazaného na kaučuk s dobou plastikácie, t. j. so zvyšujúcim sa obsahom peroxydov vzrastá. Najviac akrylonitrilu sa naviaže približne v prvých dvoch hodinách zahrievania. V priebehu ďalšieho zahrievania rýchlosť modifikácie je menšia, avšak aj v tomto prípade jej hodnota závisí od množstva počiatočných peroxydov, resp. od doby plastikácie.

Na obr. 4 je vyjadrená závislosť počiatočných a konečných (po dvoch hodinách zahrievania) rýchlostí modifikácie od počiatočného množstva peroxydov. Na obrázku jasne vidieť, že počiatočné, ako aj konečné rýchlosti modifikácie lineárne závisia od množstva peroxydov v plastikovanom kaučuku.



Obr. 3. Kinetika modifikácie kaučuku rôznu dobu plastikovaného akrylonitrilom. 1. 5 minút; 2. 10 minút; 3. 20 minút; 4. 30 minút. Os úsečiek: doba modifikácie v hodinách; os poradníc: prírastok na váhe kaučuku ako percento konverzie.



Obr. 4. Závislosť rýchlosti modifikácie od množstva peroxydov. 1. počiatočné rýchlosti; 2. konečné rýchlosti.

Os úsečiek: obsah aktívneho kyslíka —O—O— v %; os poradníc: rýchlosť modifikácie v $\text{mól/kg} \cdot \text{h}$.

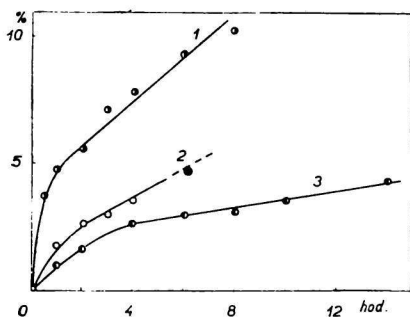
Na obr. 5 je uvedená časová závislosť modifikácie 20 minút plastikovaného kaučuku s AN pri teplotách 90, 100 a 120 °C. Ako vidieť, teplota vplýva na rýchlosť modifikácie v prvej i v druhej fáze a jej vplyv je v podstate v oboch fázach rovnaký.

V tab. 1 uvádzame hodnoty konverzie v percentách pri modifikácii kaučuku AN, MMK a styrénom, ako aj konverzie pri termickej polymerizácii MMK a styrénu pri teplote 120 °C. Termická polymerizácia AN za daných podmienok neprebíha. Z tab. 1 vidieť, že v prípade AN a najmä MMK prítomnosť kaučuku podstatne vplýva na priebeh polymerizácie; v prípade styrénu konverzie pri termickej polymerizácii a polymerizácii za prítomnosti kaučuku sú v rámci experimentálnych chýb rovnaké.

Tabuľka 1

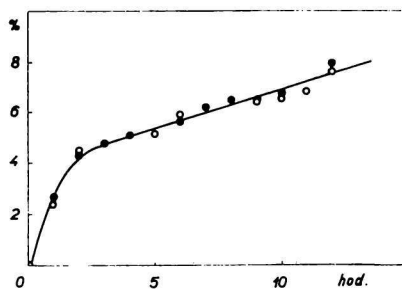
Kinetika modifikácie a termickej polymerizácie akrylonitrilu, metylmetakrylátu a styrénu pri teplote $120 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Čas modifikácie (hod.)	Konverzia v % (za prítomnosti PK)			Konverzia v % termická polymerizácia	
	AN	MMK	styrén	MMK	styrén
1/2	0,93	7,2	6,3	1,08	5,0
1	1,21	12,3	11,9	1,86	11,3
2	1,41	24,0	21,6	4,07	22,0
3	1,82	40,8	32,3	5,26	31,6
4	2,09	52,0	42,7	—	—
6	2,37	63,1	55,8	—	—
8	2,60	75,1	66,4	—	—



Obr. 5. Kinetika modifikácie kaučuku akrylonitrilom pri rôznych teplotách.
1. $120 \text{ }^\circ\text{C}$; 2. $100 \text{ }^\circ\text{C}$; 3. $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ďalšie označenie je ako na obr. 3.



Obr. 6. Kinetika modifikácie kaučuku akrylonitrilom pri $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

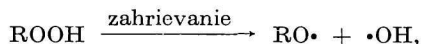
● — pokus prerušený (po 4 hodinách),
○ — bez prerušenia. Ďalšie označenie je ako na obr. 3.

Diskusia

Predbežné výsledky stanovenia množstva peroxydov v plastikovanom kaučuku svedčia o tom, že peroxydy sa tvoria najmä v dôsledku reakcie makroradikálov, vzniknutých mechanickým roztrhnutím chemických väzieb makromolekúl kaučuku, s kyslíkom. Tento záver vyplýva z teórie plastikácie kaučuku. Ako je známe, k najväčšiemu zvýšeniu plastičnosti, resp. k najväčšiemu zníženiu molekulovej váhy kaučuku pri studenej plastikácii dochádza na začiatku plastikácie (v prvých 10—15 minútach). Počas ďalšej plastikácie sa

plastičnosť len veľmi málo zvyšuje. Podobný priebeh má i tvorba peroxydov, ako to vidieť na obr. 1.

Vznikajúce peroxydy sú pri nízkych teplotách relatívne stabilné. Pri zahrievaní dochádza k ich rozpadu, pričom sa tvoria dva radikály:



ktoré môžu iniciovať polymerizáciu monomérov. V prípade, že iniciáciu spôsobuje makroradikál $\text{RO}\cdot$, vzniká modifikovaný polymér (v diskutovanom prípade sledový kopolymér). V prípade iniciácie $\cdot\text{OH}$ radikálom sa tvorí homopolymér. Z výsledkov rozdeľovania zmesí [6] vyplýva, že pri modifikácii kaučuku akrylonitrilom vzniká iba malé množstvo homopolyméru, čo môže svedčiť o tom, že $\cdot\text{OH}$ odštiepuje atóm vodíka z α -metylénovej skupiny molekuly kaučuku, pričom sa tvorí nový makroradikál. Nový radikál opäť môže iniciovať polymerizáciu monoméru za vzniku očkovaného kopolyméru.

Na obr. 3 a 4 vidieť, že modifikáciu kaučuku akrylonitrilom charakterizujú dve rýchlosti, ktoré sa značne líšia, avšak počiatkové, ako aj konečné rýchlosti lineárne závisia od množstva peroxydov v plastikovanom kaučuku. Z toho možno usudzovať, že na začiatku spôsobujú modifikáciu kaučuku radikály, ktoré vznikajú rozpadom primárnych peroxydov. Tieto sa po dvoch hodinách reakcie v podstate vyčerpajú. Preto možno predpokladať, že modifikácia po tomto čase (zlom na krivkách) je výsledkom pôsobenia viacerých faktorov: rozpadom peroxydov, ktoré môžu vznikáť počas modifikácie ako dôsledok termickej oxydácie, rýchlosťou difúzie monoméru do kaučuku, prípadne „uviaznutými“ (trapped) radikálmi.

Aby sa zistilo, ktorý z uvedených faktorov má rozhodujúci vplyv, uskutočnila sa modifikácia s prerušením zahrievania po 4 hodinách modifikácie na dobu 12 hodín. Výsledky sú znázornené na obr. 6. Ako vidieť, priebeh modifikácie bez prerušenia a s prerušením zahrievania je v rámci experimentálnej chyby rovnaký. Z toho by sa mohlo usudzovať, že na priebeh modifikácie v druhej fáze nemajú podstatný vplyv takzv. „uviaznuté radikály“. Je však možné, že „uviaznuté“ C-radikály sa menia na stabilnejšie N-radikály [7] s podstatne dlhšou dobou života, ktoré pri vyššej teplote opäť prechádzajú postupne na aktívnejšie C-radikály a iniciujú proces modifikácie.

Z experimentálnych výsledkov získaných pri sledovaní modifikácie kaučuku metylmetakrylátom a styrenom vyplýva, že pri tvorbe modifikovaného kaučuku významnú úlohu môžu mať prenosové reakcie rastúcich polymérnych radikálov s kaučukom, vznikajúcich v dôsledku termickej polymerizácie, na čo poukazuje modifikácia s MMK. Tento problém bude však potrebné ďalej sledovať.

Súhrn

Vypracovala sa metóda prípravy modifikovaných polymérov na báze plastifikovaného kaučuku vinylovými monomérmi. Princíp metódy spočíva v tom, že sa peroxydy (hydroperoxydy), ktoré vznikajú pri studenej plastikácii, vplyvom tepla rozpadávajú za tvorby makroradikálov. Tieto iniciujú polymerizáciu monomérov, pričom vznikajú modifikované polyméry.

V práci sa sledoval vplyv doby plastikácie, resp. množstva peroxydov, vplyv teploty a druhu monomérov na priebeh modifikácie kaučuku. Zistilo sa, že s dobou plastikácie a so zvyšovaním teploty sa konverzia monomérov zvyšuje.

МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ (III) ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА БАЗЕ ПЛАСТИКОВАННОГО КАУЧУКА

Й. Бениска, Э. Штауднер

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Выработан метод получения модифицированных полимеров на базе пластикованного каучука виниловыми мономерами. Принцип метода состоит в том, что перекиси (гидроперекиси), которые возникают при холодной пластикации, под влиянием теплоты разлагаются с образованием макroradикалов. Последние инициируют полимеризацию мономеров, причем возникают модифицированные полимеры.

В работе исследовалось влияние продолжительности пластикации, количества перекисей, влияние температуры и вида мономеров на процесс модификации каучука. Обнаружено, что с продолжительностью пластикации и с повышением температуры глубина превращения мономеров увеличивается.

MODIFIKATION VON KAUSCHUKEN (III) STUDIUM DER HERSTELLUNG MODIFIZIERTER POLYMEREN AUF DER BASIS VON PLASTIFIZIERTEN KAUSCHUK

J. Beniska, E. Štaudner

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde eine Methode zur Herstellung von modifizierten Polymeren auf der Basis von plastifizierten Kautschuk durch Vinylmonomeren ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Methode beruht darin, dass die bei der kalten Plastifizierung entstehenden Peroxyde (Hydroperoxyde) durch den Einfluss der Wärme unter Entstehung von Makroradikalen zerfallen. Diese initiieren die Polymerisation der Monomeren, wobei modifizierte Polymeren entstehen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Plastifikationsdauer, resp. die Menge der Peroxyde, der Einfluss der Temperatur und der Art der Monomeren auf den Verlauf der Modifikation des Kautschuks untersucht. Es wurde festgestellt, dass mit der Plastifikationsdauer und mit der Erhöhung der Temperatur die Konversion der Monomeren erhöht wird.

LITERATÚRA

1. Waltcher J., *J. Polymer Sci.* **14**, 411 (1954).
2. Koršak V. V., Mozgova K. K., Školina M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **122**, 609 (1958); *Vysokomolekularnyje sojedineniya* **6**, 657 (1960).
3. Akutin M. B., *Chim. nauka i promyšlennost* **2**, 585 (1957).
4. Angier D. J., Watson W. F., *J. Polymer Sci.* **18**, 129 (1955).
5. Ayrey G., Moore G. G., Watson W. F., *J. Polymer Sci.* **19**, 91 (1956).
6. Beniska J., Štaudner E., Citovický P., *Sborník prac chemickéj fakulty SVŠT* (v tlači).
7. Bamford C. H., Jenkins A. D., Symons M. C. R., Townsend M. G., *J. Polymer Sci.* **34**, 181 (1959).

Do redakcie došlo 5. 10. 1962

V revidovanej podobe 24. 1. 1963

Adresa autorov:

Doc. inž Jozef Beniska, C. Sc., inž. Emil Štaudner, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.