

## MODIFIKÁCIA KAUČUKOV (II) SLEDOVANIE MODIFIKÁCIE KAUČUKOV PRI PLASTIKÁCIÍ NA VYTLÁČACOM ZÁVITOVOM STROJI

E. ŠTAUDNER, J. BENISKA

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme dokázali, že pri studenej plastikácii dvojíc kaučukov na dvojvalcoch vzniká modifikovaný kaučuk (kopolymér) v dôsledku rekombinácie tvoriacich sa makroradikálov. Množstvo kopolyméru je malé preto, že makroradikály prednostne reagujú s prítomným vzdušným  $O_2$ .

Pri práci na vytláčacom závitovom stroji (ďalej len vytláčací stroj), kde dochádza k strihovému namáhaniu materiálu, dajú sa očakávať podobné reakcie ako na valcoch. V porovnaní s dvojvalcami vo vytláčacom stroji je obmedzený prístup vzduchu k plastikovaným kaučukom, čo sa musí prejavíť na znížení dezaktivácie vznikajúcich makroradikálov a efekt modifikácie sa zvýši.

D. J. Angier a W. F. Watson [2] použili vytláčací stroj na prípravu modifikovaných kaučukov pomocou súčasnej plastikácie kaučukov s monomérom. Dosahovali pri tom dobré výsledky.

V literatúre doteraz neboli uvedené práce o sledovaní možnosti prípravy modifikovaných kaučukov pri súčasnej plastikácii zmesi kaučukov na vytláčacom stroji. Cieľom tejto práce bolo sledovať možnosť využitia vytláčacieho stroja na prípravu modifikovaných kaučukov. Používali sa zmesi dvojíc kaučukov, kde jednou zložkou bol prírodný kaučuk (biela krepa).

### Experimentálna časť

#### *Materiály a plastikácia*

##### Biela krepa

Používala sa biela krepa neextrahovaná (obsah  $N_2$  0,475 %, acetónový extrakt 2,82 %, popol 0,47 %, platičnosť 3000° Defo,  $[\eta]$  zol frakcie v benzéne  $4,3 \cdot 10^2$  ml/g) a extrahovaná acetónom po dobu 16 hodín a potom vysušená pri 20 mm Hg počas 30 hodín.

##### Buna S 3

Upotrebila sa Buna S 3 neextrahovaná (obsah  $N_2$  0,27 %, obsah styrénu asi 22—23 %, fenylnaftylylamín 2,7 %, platičnosť 2700° Defo,  $[\eta]$  v benzéne  $3,8 \cdot 10^2$  ml/g) a extrahovaná metanolom počas 12 hodín a vysušená pri 20 mm Hg počas 30 hodín.

##### Polysar N 301

Neextrahovaný Polysar (obsah  $N_2$  8,48 %,  $N_2$  po extrakcii 8,10 %, čo zodpovedá 30,70 % akrylonitrilu). Extrakcia Polysaru sa robila metanolom po dobu 12 hodín, načo sa 30 hodín sušil pri 20 mm Hg. Platičnosť bola 1550° Defo,  $[\eta]$  v acetóne  $0,93 \cdot 10^2$  ml/g.

Extrahované kaučuky sa v uzavretých nádobách uchovávali v tme.

Kaučuky a ich zmesi sa plastikovali na vytlačacom stroji o kapacite asi 2 kg za hodinu. Priemer slimáka (závitnice) bol 35 mm, dĺžka pracovnej časti slimáka 500 mm. Teplota na začiatku a pri hlave slimáka sa kontrolovala bimetalovými teplomermi. Na začiatku slimáka sa udržiavala teplota 25—35 °C. Teplota hlavy slimáka dosahovala 80—100 °C. Nevýhodou plastikácie bolo, že sa vytlačací stroj nedá celý chladiť, takže teplota pri hlave vystúpila na 80—100 °C, čím sa znížila účinnosť plastikácie.

Pre súčasnú plastikáciu sa pripravili zmesi kaučukov na valcoch zahriatych na 70—80 °C. Medzera medzi valcami bola 1—1,5 mm. Zmesi vytiahnuté v podobe fólií sa nechali 1 deň stáť. Modifikácia sa robila prepustením cez vytlačací stroj jedenkrát, resp. dvakrát.

Zmesi z oddelene plastikovaných kaučukov sa pripravovali tiež na zahriatych valcoch. Pred zmiešaním, po prepustení cez vytlačací stroj, nechali sa 1 deň stáť. Pri plastikácii sa do hlavy stroja vkladala vložka (hubica) s otvorom o priemere 9 mm. Pomer kaučukov bol prevažne 1 : 1. Vplyv rôzneho pomeru kaučukov na priebeh modifikácie sa sledoval pri zmesiach neextrahovaná biela krepa—Buna S 3.

### *Metódy sledovania modifikácie kaučukov*

#### Napučiavanie v nitrobenzéne

Nitrobenzén sme volili preto, že zmesi boli značne odbúrané a v menej polárnych rozpúšťadlách sa rýchlo a úplne rozpúšťali. Výhoda použitia nitrobenzénu je aj v tom, že pri vázkovom stanovení napučievania sa s ním veľmi dobre pracuje, lebo má vysoký bod varu (210 °C). Nevýhodou je, že pri prírodnom kaučuku, ktorý je nepolárny, je pri vzorkách plastikovaných rôznu dobu len malý rozdiel v napučívaní. Napučívanie je vyjadrené vo váhových percentách rozpúšťadla na pôvodnú vzorku.

Ďalej sme sledovali selektívne zrážanie a rozpúšťanie, stanovenie množstva gélu po 5 dňoch napučievania v benzéne a napučívanie zmesi biela krepa—Buna S 3 v zmesi benzén—metyletylketón v pomere 1 : 4. Podrobný opis týchto stanovení uvádzame v práci [1].

### Experimentálne výsledky

V tab. 1 sú zhrnuté výsledky napučievania neplastikovaných extrahovaných kaučukov v nitrobenzéne.

Tabuľka 1

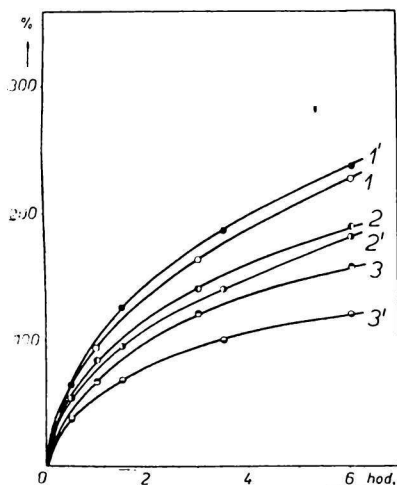
Čas napučievania (hod.)	Percento napučievania		
	Biela krepa	Buna S 3	Polysar N 301
0,5	28,3	107,3	118,4
2	59,5	224,0	247,0
4	76,5	335,0	299,5
6	89,6	427,0	348,3

Z tabuľky vidieť, že najmenej napučíava biela krepa.

Napučiavanie zmesí biela krepa—Buna S 3 s rôznym pomerom kaučukov súčasne a oddelene plastikovaných jedným prepustením cez vytlačací stroj je uvedené na grafe 1.

Z grafu 1 a grafu 2 vidieť, že napučívanie zmesí (súčasne aj oddelene plastikovaných)

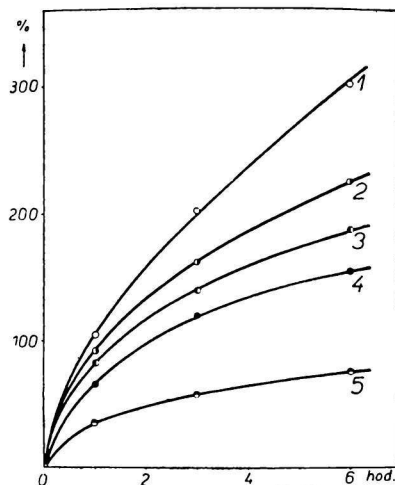
v nitrobenzéne klesá s rastúcim obsahom bielej krepky. Napučíavanie zmesi s obsahom 75 % bielej krepky je menšie pri súčasne plastikovaných kaučukoch než pri oddelene plastikovaných zmesiach kaučukov. Pri 50 % obsahu bielej krepky je tento rozdiel menší. Napokon pri zmesiach s obsahom 25 % bielej krepky súčasne plastikované zmesi napučávajú viac než oddelene plastikované. Rozdiely v napučíavaní súčasne a oddelene plasti-



Graf 1. Kinetika napučíavania zmesi biela krepka—Buna S 3 v nitrobenzéne.

1, 2, 3 — oddelene plastikované; 1', 2', 3' — súčasne plastikované. Pomer bielej krepky a Buny S 3: 1, 1' (1 : 3); 2, 2' (1 : 1); 3, 3' (3 : 1).

na osi úsečiek: čas napučíavania v hodinách  
na osi poradníc: napučíavanie v percentách



Graf 2. Kinetika napučíavania zmesi biela krepka—Buna S 3 v nitrobenzéne.

Pomer bielej krepky a Buny S 3: 1, 2, 3 (1 : 3); 4 (3 : 1); 5 (1 : 0).

na osi úsečiek: čas napučíavania v hodinách  
na osi poradníc: napučíavanie v percentách

kovaných zmesí sú spôsobené vznikom modifikovaných kaučukov pri súčasnej plastikácii. Rozdiely v napučíavaní zmesí s rôznym pomerom kaučukov poukazujú na to, že vlastnosti modifikovaných kaučukov budú značne závisieť od zloženia zmesi.

Z grafu 3 vidieť, že zmesi extrahovaných kaučukov napučávajú viac než neextrahovaných. Rozdiel v napučíavaní neplastikovaných a plastikovaných zmesí je pri extrahovaných kaučukoch väčší, čo poukazuje na vznik väčšieho množstva modifikovaných kaučukov. Nekaučukové prímеси (extrahovateľné acetónom z PK, prípadne metanolom z Buny S 3) pôsobia na modifikáciu retardačne, resp. inhibične.

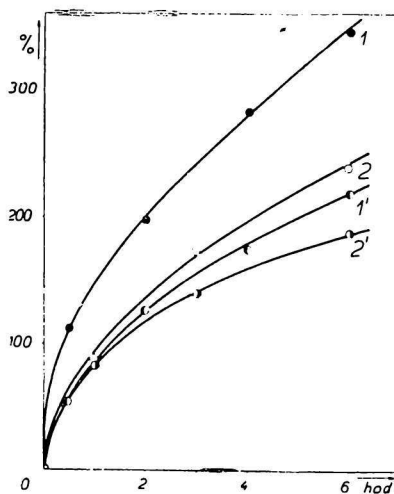
V ďalšej časti práce sme sledovali vplyv teploty na priebeh modifikácie. Pretože sa vytlačací stroj počas plastikácie značne zahrieva, čo má nepriaznivý vplyv na modifikáciu, pripravili sme jednu zmes tak, že sme vytlačací stroj chladili ťuhým  $\text{CO}_2$ , ktorý sme pridávali súčasne s kaučukmi. Tým sme dosiahli, že sa teplota pri hlave pohybovala v rozmedzí 50—55 °C (na rozdiel od 80—100 °C bez chladenia). Kinetika napučíavania zmesi Buna S 3—biela krepka (1 : 1) v nitrobenzéne, pripravených na chladenom a nechladenom vytlačacom stroji, je na grafe 4.

Ako vidieť z grafu 4, zmes pripravená za chladenia  $\text{CO}_2$  napučíava oveľa menej než zmes nechladená. Z toho možno usudzovať, že znižovanie teploty má priaznivý vplyv na priebeh modifikácie.

Kinetika napučievania súčasne plastikovaných zmesí biela krepa—Polysar (1 : 1) v nitrobenzéne je uvedená v tab. 2.

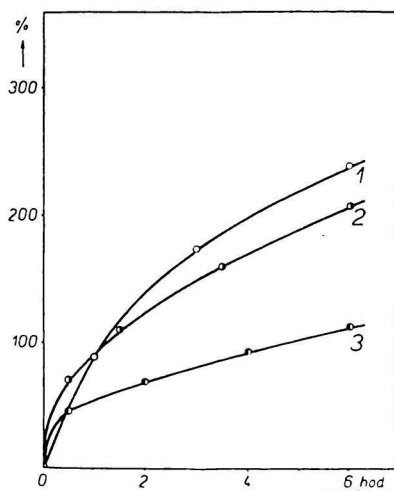
Tabuľka 2

Čas napučievania (hod.)	Percento napučievania				
	Neplastikované	Extrahované		Neextrahované	
		1 ×	2 ×	1 ×	2 ×
0,5	41,8	48,5	55,5	37,5	60,2
2	43,0	77,6	92,6	57,5	64,4
4	41,1	101,0	121,8	72,6	77,2
6	40,0	113,3	135,0	81,5	88,6



Graf 3. Kinetika napučievania zmesi biela krepa—Buna S 3 v nitrobenzéne. 1, 1' — extrahované kaučuky; 2, 2' — neextrahované kaučuky. 1, 2 — neplastikované; 1', 2' — plastikované jedným prepustením cez vytlačací stroj. Pomer kaučukov 1 : 1.

na osi úsečiek: čas napučievania v hodinách  
na osi poradníc: napučievanie v percentách



Graf 4. Kinetika napučievania zmesi biela krepa—Buna S 3 (1 : 1) v nitrobenzéne. 1 — neplastikované; 2 — plastikované bez chladenia; 3 — plastikované za chladenia tuhým CO<sub>2</sub>.

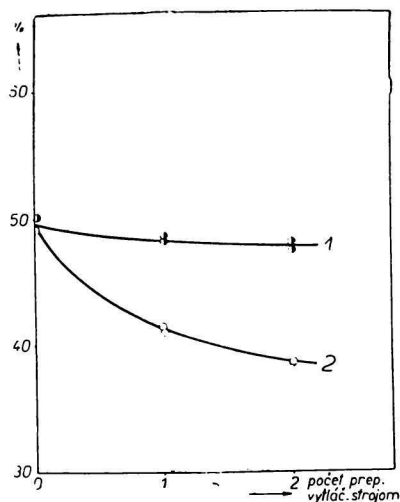
na osi úsečiek: čas napučievania v hodinách  
na osi poradníc: napučievanie v percentách

Rozdiely v napučívaní zmesí biela krepa—Polysar z extrahovaných a neextrahovaných kaučukov potvrdzujú, že nekaučukové prímеси majú nepriaznivý vplyv na priebeh modifikácie. Súčasne vidieť, že viacnásobné prepúšťanie zmesí cez vytlačací stroj má za následok zvýšenie množstva modifikovaného kaučuku. Vyššie napučívanie je spôsobené vznikom väčšieho množstva kopolyméru, ako to potvrdzuje aj selektívne zrážanie.

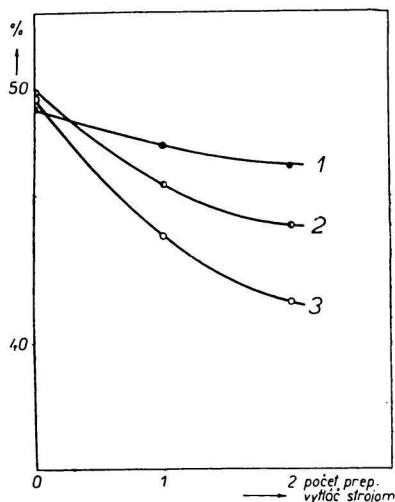
Selektívne rozpúšťanie umožnilo určiť množstvo bielej krepy tvoriacej modifikovaný kaučuk s Bunou S 3. Metóda je podrobne opísaná v predchádzajúcej práci [1] a v literatúre [2—5].

Výsledky selektívneho rozpúšťania sú na grafe 5. Urobili sme paralelné pokusy, ktoré poukazujú na dobrú reprodukovateľnosť metódy.

Z grafu 5 vidieť, že pri súčasnej plastikácii na vytlačacom stroji značné množstvo bielej krepy tvorí kopolymér s Bunou S 3; po jednom prepustení cez vytlačací stroj je to asi 15 %, po dvoch prepusteníach asi 18 % z celkového jej množstva.



Graf 5. Selektívne rozpúšťanie zmesi biela krepa—Buna S 3 (1 : 1) ako funkcia počtu prepustení cez vytlačací stroj. 1 — oddelene plastikované; 2 — súčasne plastikované. na osi úsečiek: počet prepustení cez vytlačací stroj  
na osi poradnic: nerozpustná časť v percentách



Graf 6. Selektívne zrážanie zmesi biela krepa—Polysar (1 : 1) ako funkcia počtu prepustení cez vytlačací stroj. 1 — extrahované, oddelene plastikované; 2 — neextrahované, súčasne plastikované; 3 — extrahované, súčasne plastikované. na osi úsečiek: počet prepustení cez vytlačací stroj  
na osi poradnic: množstvo zrazeniny v percentách

Súčasne sme stanovili aj napučíavanie týchto zmesí v roztoku benzén—metyletylketón (1 : 4) po 48 hodinách. Hodnoty napučíavania sme stanovili z rozdielu váh napučaných a vysušených vzoriek.

Výsledky napučíavania nerozpustného zvyšku po selektívnom rozpúšťaní sú uvedené v tab. 3.

Rozdiel v napučíavaní súčasne a oddelene plastikovaných zmesí tiež potvrdzuje vznik modifikovaného kaučuku.

Tabuľka 3

Počet prepustení cez vytlačací stroj	Percento napučíavania	
	Súčasne plastikované	Oddelene plastikované
0	250,0	204,0
1	885,0	306,5
2	1365,0	437,2

Pri zmesiach biela krepá—Polysar smä robili selektívne zrážanie, ktoré umožnilo stanoviť množstvo bielej krepá tvoriacej kopolymér s Polysarom.

Metodika je podrobne opísaná v práci [1] a v literatúre [2, 3]. Výsledky sú uvedené na grafe 6.

Rozdiel v selektívnom zrážaní zmesí biela krepá—Polysar (graf 6) súčasne a oddelene plastikovaných kaučukov poukazuje na vznik modifikovaného kaučuku pri súčasnej plastikácii. Biela krepá je v roztoku zadržovaná polárnejším Polysarom, s ktorým vytvorila kopolymér.

Súčasne vidieť — v súhlase s priebehom napučievania v nitrobenzéne — že nekaučukové prímеси, extrahovateľné acetómom z bielej krepá, resp. metanolom zo syntetických kaučukov, pôsobia retardačne na priebeh modifikácie. Za predpokladu, že všetok Polysar ostal v roztoku, celkové množstvo bielej krepá, tvoriacej kopolymér s Polysarom po dvoch prepusteníach cez vytlačáací stroj, je pri extrahovaných kaučukoch asi 11 %, pri neextrahovaných asi 5 % z celkového jej množstva v zmesi.

Ďalej sme pri jednotlivých zmesiach stanovovali množstvo gélu. Pri zmesiach biela krepá—Polysar sa gél netvoril. V prípade zmesí biela krepá—Buna S 3 vzniká 1—2,5 % gélu. Zmes plastikovaná za chladenia CO<sub>2</sub> (biela krepá—Buna S 3) obsahovala 5,6 % gélu a zo selektívneho rozpúšťania vypočítané množstvo bielej krepá naviazanej na Bunu S 3 je asi 26 % z celkového jej množstva po jednom prepustení cez vytlačáací stroj v porovnaní s ca 15 % pri práci bez chladenia.

### Diskusia

Modifikácia dvojíc kaučukov pri použití vytlačáacieho stroja využíva, podobne ako práca na valcoch [1], pôsobenie mechanického namáhania na makromolekuly kaučuku. Jeho pôsobením sa trhajú základné reťazce kaučukov (komponentov) a v dôsledku rekombinácie makroradikálov vzniká modifikovaný polymér. Priaznivý vplyv má obmedzený prístup vzdušného O<sub>2</sub>. Nevýhodou však je krátky čas zotrávania zmesi pod vplyvom mechanického namáhania. Tento faktor sa dá čiastočne odstrániť viacnásobným prepúšťaním zmesi cez stroj; pri tom však dochádza k značnému zahrievaniu stroja, až na teploty, pri ktorých je už mechanická plastikácia málo účinná. Efektívne chladenie pracovného priestoru kladne vplýva na proces modifikácie. Obzvlášť výhodným sa ukázalo použiť na chladenie tuhý CO<sub>2</sub> pridávaný súčasne s plastikovaným materiálom. Pritom okrem chladenia sa súčasne zavádza atmosféra CO<sub>2</sub>, čo takisto kladne vplýva na modifikáciu. Za použitia CO<sub>2</sub> sa množstvo prírodného kaučuku naviazaného na Bunu S 3 zvýšilo z 15—16 % na 26 % celkového jeho množstva.

K selektívnemu zrážaniu, resp. rozpúšťaniu je potrebné poznamenať, že dovoľujú určiť len tú časť bielej krepá, ktorá sa v dôsledku naviazania na polárnejšie zložky (Buna S 3, resp. Polysar) strháva do roztoku. Možno však predpokladať a potvrdzujú to aj výsledky napučievania nerozpustného zvyšku po selektívnom rozpúšťaní, ako aj údaje v literatúre [6], že pri modifikácii vznikajúci interpolymér má nejednotné zloženie. Pozostáva z makromolekúl, ktoré sa skladajú jednak z dlhších reťazcov polyméru A, jednak obrátene,

z dlhších reťazcov polyméru *B*. V dôsledku toho Angier a Watson celý interpolymér rozdeľujú na „blok *A*“ a „blok *B*“. V našom prípade „blok *A*“ by zodpovedal kopolyméru s dlhšími reťazcami polárnejšieho polyméru, napríklad Buny S 3, a preto sa vlastnosťami bude blížiť Bune S 3 a prechádzať s ňou do roztoku. „Blok *B*“ zasa obsahuje makromolekuly s dlhšími reťazcami prírodného kaučuku, a preto ho bude sprevádzať (nerozpúšťa sa). Jeho prítomnosť v nerozpuštnom zvyšku po selektívnom rozpúšťaní bude však mať za následok zvýšené napučovanie vzoriek oproti samotnej bielej krepe (v zmesi benzén—metyletylketón 1 : 4).

V porovnaní s metódou prípravy modifikovaných kaučukov na valcoch možno použitie vytlačacieho stroja hodnotiť ako výhodnejšie. Prednosť metódy spočíva najmä v tom, že pokles plasticity zmesi pri rovnako hlbokoj modifikácii je značne menší, než je to na valcoch.

V súhlase s literatúrou [3, 4] výsledky práce ďalej potvrdzujú, že nekaučukové prímеси (extrahovateľné acetómom z PK alebo metanolom zo syntetických kaučukov) nepriaznivo vplývajú na proces modifikácie.

### Súhrn

Opisuje sa spôsob modifikácie dvojíc kaučukov (biela krepa—Buna S 3 a biela krepa—Polysar) za použitia vytlačacieho stroja.

Priebeh modifikácie sa sledoval viacerými metódami: sledovaním napučovania v nitrobenzéne a v zmesi benzén—metyletylketón (1 : 4), sledovaním selektívneho zrážania a selektívneho rozpúšťania, ako aj sledovaním množstva gélu. Zistilo sa, že pri plastikácii dvojíc kaučukov na vytlačacom stroji (pri teplotách asi 35—40 °C) dochádza k tvorbe modifikovaných kaučukov.

Zistilo sa, že znižovanie teploty, ako aj zavedenie inertnej atmosféry má priaznivý vplyv na modifikáciu. Nepriaznivo vplývajú nekaučukové prímеси v kaučukoch.

## МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ (II) ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАУЧУКОВ ПРИ ПЛАСТИКАЦИИ НА ЧЕРВЯЧНОМ ПРЕССЕ

Э. ШТАУДНЕР, Й. БЕНИСКА

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

В работе описан способ модификации пар каучуков (светлый креп—Буна S 3 и светлый креп—Полисар) с применением червячного пресса.

Процесс модификации исследовался несколькими методами: исследованием набухания в нитробензоле и в смеси бензол—метилэтилкетон (1 : 4), селективным осаждением и селективным растворением и определением количества геля. Было установлено,

что при пластикации пар каучуков на червячном прессе (при температуре порядка 35—40°) образуются модифицированные каучуки.

Было установлено, что понижение температуры также, как и введение инертной атмосферы благоприятно влияют на модификацию. Неблагоприятно влияют некаучуковые примеси в каучуках.

Поступило в редакцию 9. 9. 1961 г.

## MODIFIKATION VON KAUSCHUKEN (II) UNTERSUCHUNG DER MODIFIKATION VON KAUSCHUKEN BEI DER PLASTIZIERUNG AUF SCHNECKENSPRITZMASCHINE

E. ŠTAUDNER, J. BENISKA

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren der Modifikation eines Kautschukpaars (Helle Crepe—Buna S 3 und Helle Crepe—Polysar) unter Verwendung einer Schnecken-spritzmaschine beschrieben.

Der Verlauf der Modifikation wurde mittels mehrerer Methoden untersucht, u. zw. durch die Untersuchung der Quellung in Nitrobenzol und in einem Gemisch von Benzol—Methyläthylketon (1 : 4), des selektiven Fällens und des selektiven Lösens, und Messung der Menge des Gels. Es wurde festgestellt, dass es bei der Plastizierung des Kautschukpaars auf der Schnecken-spritzmaschine (bei Temperaturen von etwa 35—40 °C) zur Bildung von modifizierten Kautschuken kommt.

Weiter wurde festgestellt, dass eine Temperaturerniedrigung und ebenso auch die Einführung einer inerten Atmosphäre einen günstigen Einfluss auf die Modifikation ausüben. Ungünstig wirken Nichtkautschukbeimischungen in den Kautschuken ein.

In die Redaktion eingelangt den 9. 9. 1961

### LITERATÚRA

1. Beniska J., Štaudner E., Chem. zvesti 15, 292 (1961). — 2. Angier D. J., Watson W. F., Trans. IRI 33, 22 (1957). — 3. Dogadkin V. A., Kuleznev V. N., Tarasova Z. N., Koloid. ž. 20, 43 (1958). — 4. Angier D. J., Farlie E. D., Watson W. F., Rev. Gen. Caoutch. 35, 657 (1958). — 5. Angier D. J., Watson W. F., J. Polymer. Sci. 13, 129 (1955); 20, 235 (1956). — 6. Angier D. J., Watson W. F., J. Polymer Sci. 25, 1 (1957).

Do redakcie došlo 9. 9. 1961

*Adresa autorov:*

*Inž. Emil Štaudner, doc. inž. Jozef Beniska, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*