

Modifikácia kaučukov (IV)

Sledovanie zloženia zmesí po modifikácii butadiénstyrénového kaučuku polystyrénom*

E. ŠTAUDNER, J. BENISKA, K. STOKLASA, J. MOSNÝ, J. DOHÁNYOS

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Pri príprave modifikovaných polymérov vo veľkej väčšine prípadov vzniká zmes látok, ktorá pozostáva z východiskového polyméru (alebo polymérov), z homopolyméru a z očkovaného alebo sledového kopolyméru (interpolyméru). Aby bolo možné sledovať priebeh očkovania, je potrebné v získanej zmesi zistiť zastúpenie jednotlivých zložiek, prípadne ich aj izolovať.

Autori zaoberajúci sa prípravou modifikovaných polymérov používali rozličné metódy. Medzi najčastejšie používané metódy patrí zisťovanie množstva vznikajúceho gélu rozpúšťaním v benzéne, chloroforme alebo v iných rozpúšťadlách počas niekoľkých dní (obyčajne 4 až 5). Uskutočňuje sa alebo na vzduchu, alebo v inertnej atmosfére. Viacerí autori používali aj frakčné a selektívne zrážanie, selektívne rozpúšťanie, selektívnu extrakciu, selektívnu vulkanizáciu a iné metódy oddeľovania.

D. J. Angier a W. F. Watson [1—3], W. Kobryner a A. Banderet [4] opisujú rozdeľovanie modifikovaných zmesí prírodného kaučuku a polymetylmakrylátu frakčným zrážaním a selektívnou extrakciou. F. M. Merrett a R. I. Wood [5] opisujú rozdeľovanie očkovaných zmesí polymetylmakrylátu a polystyrénu frakčným zrážaním. B. A. Dogadkin a spolupracovníci [6] rozdeľovali očkované zmesi prírodného a butadiénstyrénového kaučuku selektívnym rozpúšťaním, frakčným zrážaním a selektívnou vulkanizáciou. E. M. Bevilacqua [7] uvádza rozdeľovanie zmesí prírodného kaučuku modifikovaných polystyrénom a polymetylmakrylátom frakčnou extrakciou. A. A. Berlin a spolupracovníci [8] opisujú rozdeľovanie produktov očkovanej polymerizácie vinylchloridu a kopolyméru butylmakrylátu s kyselinou metakrylovou frakčným zrážaním a selektívnou extrakciou. L. F. Šalajevová a N. M. Domarevová [9] rozdeľovali zmesi butadiénakrylonitrilového kaučuku a kopolyméru styrénu s akrylonitrilom turbidimetrickou titráciou. P. E. M. Allen a spolupracovníci [10] použili turbidimetrickú titráciu na rozdelenie styrénmetylmakrylátových modifikovaných polymérov. M. H. Jones [11] oddelil modifikované polyméry polystyrénu a polymetylmakrylátu frakčným zrážaním. Niektorí autori pre kvalitatívne posúdenie očkovania

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

sledovali zmenu plastičnosti, charakteristickú viskozitu, napučovanie a iné vlastnosti modifikovaných polymérov [1, 6, 12, 13, 14].

Použitelnosť jednotlivých metód závisí predovšetkým od druhu polymérov, ako aj od toho, či potrebujeme zistiť len zloženie zmesí alebo izolovať väčšie množstvo zložky pre určenie fyzikálnych a iných vlastností. Okrem toho treba prihliadať na obsah nerozpustného podielu (gél) a pod.

Konkrétne podmienky, použité rozpúšťadlo, zrážadlo alebo extrahovadlo, vhodná teplota a pod. sa musia pri daných modifikovaných polyméroch zisťovať individuálne. Často pri rozdeľovaní nevystačíme len s jednou metódou a je potrebné viaceré metódy vhodne kombinovať (napríklad frakčné zrážanie so selektívnou, extrakciou a pod.). Výsledky získané jednou metódou treba preverovať inou metódou, prípadne analytickou kontrolou.

Cielom tejto práce bolo vypracovať metódu na rozdeľovanie zmesí po modifikácii butadiénstyrénového kaučuku polystyrénom.

Experimentálna časť

Materiály

Na rozdeľovanie sa použili vzorky pripravené zmiešaním 1 váhového dielu kaučuku značky Polysar-Krylen NS s 9 váhovými dielmi kaučuku značky Vestyron N pri 160 °C, a to 10 minút Ro-10 a 25 minút Ro-25. (Vzorky sa pripravili vo Výskumnom ústave gumárskej a plastikárskej technológie v Gottwaldove.) Ďalej sa použila vzorka rázuvzdorného polystyrénu Monsanto 413c (francúzsky výrobok) a vzorky pripravené emulznou polymerizáciou styrénu v butadiénstyrénovom latexe za iniciácie $K_2S_2O_8$ a benzoylperoxydom. (Vzorky sa pripravili na Katedre organickej technológie SVŠT v Bratislave.) Ako rozpúšťadlá slúžili chloroform p. a. a benzén bez tioxénu.

Na zrážanie sa upotrebil metanol p. a., acetón p. a. (sušený chloridom vápenatým a rektifikovaný), zmesi metanolu s acetónom v pomere (1 : 9; 1 : 3; 1 : 1 objemove) a petroléter.

Metodika rozdeľovania

Na zrážanie sa použili 3 ml asi 2 % roztoku modifikovaných polymérov. Zrážalo sa tak, že sa postupne zvyšovalo množstvo pridaného zrážadla. Vylúčené zrazeniny sa od roztoku oddelili na centrifúge, vzorky sa premyli zmesou rozpúšťadla a zrážadla (v zodpovedajúcom zložení) a centrifugovali sa. Zrazeniny sa potom sušili vo vákuu do konečného tlaku 0,05 tor. Takto sa postupovalo, ak rozpúšťadlom bol benzén.

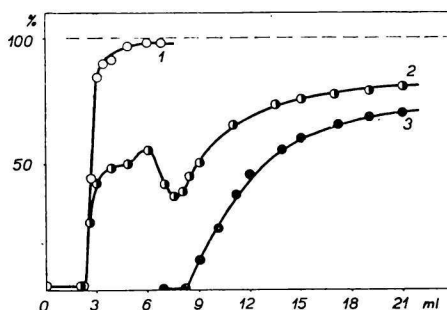
Pri použití chloroformu ako rozpúšťadla sa zrazeniny odfiltrovali a po premytí sa sušili. Ostatné podmienky boli rovnaké ako pri zrážaní benzénových roztokov. Pre veľkú špecifickú váhu $CHCl_3$ bolo v prípade chloroformu potrebné namiesto centrifugovania použiť filtráciu.

Zrážanie a ďalšie operácie po oddelení zrazeniny sa robili pri teplote 20 ± 1 °C.

Výsledky a diskusia

Systém CHCl₃—acetón

Priebeh zrážania SKS, polystyrénu, zmesi SKS a polystyrénu 1 : 1, pripravenej zmiešaním roztokov obidvoch polymérov, je na obr. 1. Ako vidieť, polystyrén sa zráža veľmi pomaly a po pridaní 21 ml na 3 ml roztoku sa vyzrážal len na 68 %. Okrem toho v oblasti 5—8 ml zrážadla dochádza zrejme k vzájomnému ovplyvňovaniu rozpustnosti, čo sa prejavuje anomáliami v priebehu zrážania. K týmto nedostatkom pristupuje ešte zdĺhavá filtrácia. Táto kombinácia je preto nevhodná.



Obr. 1. Frakčné zrážanie zmesi butadién-styrénového kaučuku (SKS) a polystyrénu (PS) acetónom s 3 ml roztoku v CHCl₃. 1. Polysar-Krylen NS; 2. Vestyron N + Polysar-Krylen NS 1 : 1; 3. Vestyron N. Os úsečiek: zrážadlo v ml; os poradnic: zrazenina v %.

Systém benzén—metanol a zmesi metanolu a acetónu

V tab. 1 sú uvedené hodnoty prahov zrážania SKS a polystyrénu pri zrážaní 3 ml benzénového roztoku týchto polymérov metanolom, acetónom a niektorými ich zmesami.

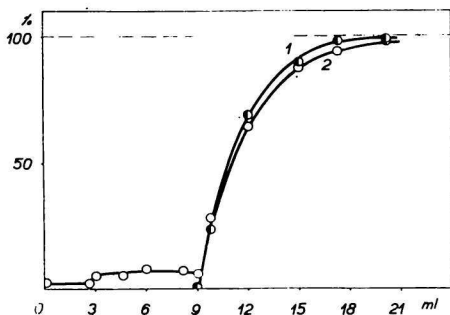
Tabuľka 1

Prah zrážania SKS a polystyrénu

Zrážadlo	Prah zrážania v ml	
	SKS	polystyrén
metanol	0,7	1,2
metanol—acetón 1 : 1	1,5	3,0
metanol—acetón 1 : 3	2,0	6,0
metanol—acetón 1 : 9	2,5	9,5
acetón	5,0	16,0

Z tabuľky je zrejmé, že metanol a zmes metanolu s acetónom v pomere 1 : 1 nie sú vhodnými zrážadlami pre malý rozdiel v „prahoch“ zrážania SKS a poly-

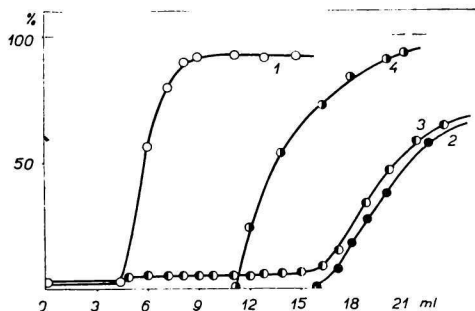
styrénu. Vhodnou je zmes 1 : 3 a najmä 1 : 9. Priebeh zrážania polystyrénu a vzorky Ro-25 (modifikovaný polystyrén s SKS obsahujúci 10 % SKS) je na obr. 2.



Obr. 2. Frakčné zrážanie zmesi SKS a PS zmesou acetón—metanol 9 : 1. 1. Vestyron N; 2. vzorka Ro-25. Ďalšie označenie je ako na obr. 1.

Polystyrén samotný i v zmesi s kaučukom sa úplne vyzráža po pridaní 20 ml zrážadla na 3 ml benzénového roztoku.

Podľa rozdielu v prahoch zrážania by sa dalo usudzovať, že aj čistý acetón bude vhodným zrážadlom. Na obr. 3, na ktorom sú zrážacie krivky SKS, polystyrénu a vzorky Ro-25, však vidieť, že polystyrén sa zráža veľmi pomaly. Po pridaní 26,5 ml acetónu (do 3 ml benzénového roztoku) sa vyzráža len na 65 %. Ak sa pridá 60 ml acetónu (t. j. 20 násobné množstvo), polystyrén sa vyzráža len na 78—80 %.



Obr. 3. Frakčné zrážanie benzénových roztokov (3 ml) zmesi SKS a PS acetónom. 1. Polysar-Krylen NS zrážaný suchým acetónom; 2. Vestyron N zrážaný suchým acetónom; 3. vzorka Ro-25 zrážaná suchým acetónom; 4. Vestyron N zrážaný acetónom s 1 % vody. Ďalšie označenie je ako na obr. 1.

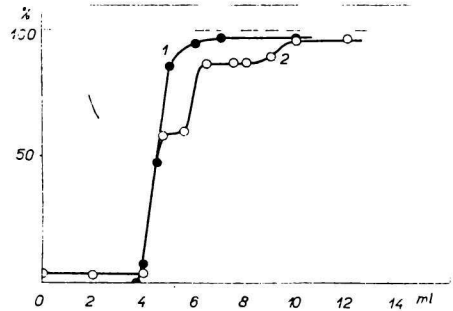
Priebeh zrážacej krivky pri acetóne veľmi závisí od čistoty acetónu, najmä od vlhkosti. Krivka 4 na obr. 3 znázorňuje priebeh zrážania acetónom s obsahom 1 % váh. H_2O . To je značná nevýhoda, lebo kolísanie čistoty acetónu by mohlo viesť k nesprávnym výsledkom rozdeľovania.

System benzén—petroléter

Pri použití petroléteri ako zrážadla ide o selektívne zrážanie, pretože sa zráža len jedna zložka — polystyrén.

Na obr. 4 je znázornený priebeh zrážania polystyrénu a vzorky Ro-25.

Prah zrážania polystyrénu je pri 3 ml zrážadla na 3 ml benzénového roztoku. Polystyrén sa prakticky úplne vyžráča po pridaní 7 ml petroléteru.



Obr. 4. Selektívne zrážanie zmesi SKS a PS z benzénového roztoku (3 ml) petroléterom. 1. Vestyron N; 2. vzorka Ro-25. Ďalšie označenie je ako na obr. 1.

Pri vzorke Ro-25 sa objavujú ďalšie dve vlny, ktoré zrejme prislúchajú očkovaným polymérom. Tieto „skoky“ sa pri iných kombináciách rozpúšťadla a zrážadla nepozorovali.

Táto kombinácia sa ukázala ako najvhodnejšia, najmä pre dobrú rozlišovaciu schopnosť.

Výsledky rozdeľovania vzoriek Ro-25, Ro-10 a Monsanto 413c sú v tab. 2.

Tabuľka 2

Zloženie zmesí Ro a Monsanto 413c

Vzorka	Voľný polystyrén %	Blok A %	Blok B %	Gél %	Voľný kaučuk + nezrážateľný podiel %
Ro-10	81,5	6,0	7,5	2,1	2,9
Ro-25	58,3	26,2	9,0	3,2	3,3
Monsanto 413c	61,5	9,8	4,4	16,5	7,8

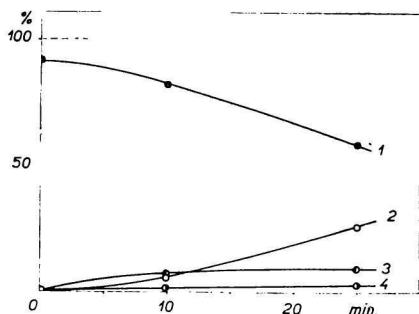
Na obr. 5 je vyjadrená závislosť zloženia zmesí Ro (1 váhový diel kaučuku značky Polysar-Krylen s 9 váhovými dielmi kaučuku značky Vestyron N) od doby miešania pri 160 °C.

Na obr. 5 vidieť, že v priebehu miešania pri 160 °C dochádza k tvorbe modifikovaných polymérov. Na začiatku vzniká najmä Blok B (vlastnosťami sa blíži viac kaučuku), neskôr prevažne Blok A (vlastnosťami sa blíži viacej polystyrénu). Obsah „voľného“ polystyrénu sa znižuje.

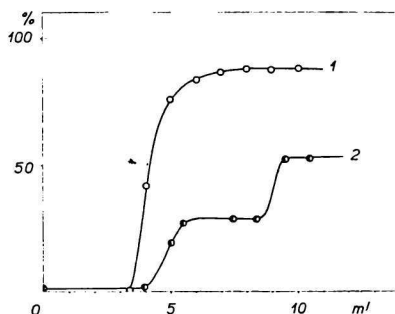
Polysar-Krylen obsahuje asi 10 % nezrážateľných látok (predovšetkým na-

stavovadlo). Celkové množstvo látok zrážateľných petroléterom sa po 10 minútovom miešaní ustáli asi na 97,7—98,1 %. To znamená, že z pridaného kaučuku zreagovalo približne 78 % za vzniku interpolymérov.

Na obr. 6 sú uvedené zrážacie krivky zmesi po modifikácii butadiénstyrénového kaučuku polystyrénom pomocou polymerizácie styrénu v latexe butadiénstyrénového kaučuku (nestabilizovaného) za prítomnosti iniciátora $K_2S_2O_8$ a benzoylperoxydu (pri 80 °C).



Obr. 5. Závislosť zloženia zmesi Ro od doby miešania.
1. „voľný“ polystyrén; 2. Blok A; 3. Blok B; 4. gél.
Os úsečiek: doba miešania v minútach; os poradnic: obsah zložky v %.



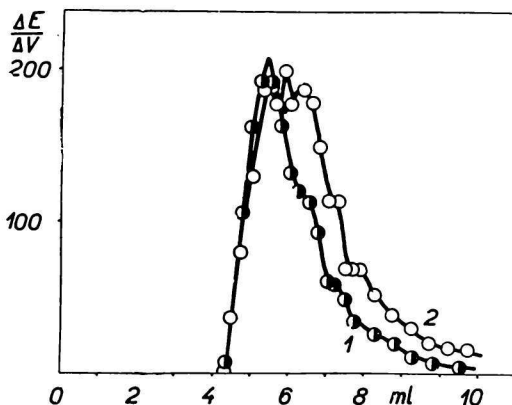
Obr. 6. Zrážacie krivky zmesi po očkovaní butadiénstyrénového kaučuku polystyrénom (polymerizácia styrénu v latexe kaučuku).
1. iniciátor $K_2S_2O_8$; 2. iniciátor benzoylperoxyd. Ďalšie označenie je ako na obr. 1.

Z obr. 6 je zrejmé, že za prítomnosti $K_2S_2O_8$ nevznikol za uvedených podmienok modifikovaný polymér. (Obsah kaučuku v zmesi bol 13 %.) Za prítomnosti benzoylperoxydu sa tvorí očkovaný polymér, ktorému zodpovedá druhý „skok“ na zrážacej krivke. V tomto prípade obsah kaučuku v polymérnej zmesi bol 49 %. Po očkovaní mala zmes takéto zloženie: „voľný“ polystyrén 29 %, kaučuk očkovaný polystyrénom 24 %, „voľný“ kaučuk + nezrážateľné látky 47 %, gél 1,6 %. Určitý rozdiel v prahoch zrážania uvedených zmesí je spôsobený rozdielom v priemernom polymerizačnom stupni polystyrénu.

Pre rýchle kvalitatívne posúdenie očkovaného polystyrénu kaučukom sme orientačne preskúšali diferenčné selektívne zrážanie so sledovaním zákalu pomocou stanovenia extinkcie na fotokolorimetri pri systéme benzén—petroléter.

Do roztoku vzorky v benzéne sme postupne pridávali rovnaké množstvo zrážadla — petroléteru. Po každom pridaní sme zmerali zákal stanovením extinkcie na fotokolorimetri a zrazeninu sme pred pridaním ďalšieho zrážadla odcentrifugovali. Priebeh titrácie polystyrénu a vzorky Ro-25 je na obr. 7.

Pri vzorke Ro-25 sa objavujú nové maximá, polohou zodpovedajúce „skokom“ na zrážacej krivke (obr. 4).



Obr. 7. Selektívne zrážanie zmesi SKS a PS z benzénového roztoku (3 ml) petroléterom s indikáciou zákalu meraním extinkcie.

1. Vestyron N; 2. vzorka Ro-25.

Os úsečiek: zrážadlo ml; os poradnic: $\frac{\Delta E}{\Delta V}$

Treba ešte poznamenať, že pri vzorkách s väčším obsahom gélu je nevyhnutné kombinovať uvedené metódy so selektívnou extrakciou. Vzorka s väčším obsahom gélu sa extrahuje benzénom, a získaný benzénový extrakt sa po doplnení na určitý objem použije na zrážanie petroléterom.

Súhrn

Preskúšali sa viaceré systémy rozpúšťadlo—zrážadlo (chloroform—acetón, benzén—metanol, benzén—acetón, benzén—acetón + metanol 9 l, 3 l, 1 l objemove, benzén—petroléter) za účelom rozdelenia modifikovaných zmesí butadiénstyrénového kaučuku polystyrénom. Vypracovala sa metóda rozdeľovania týchto zmesí, ktorá je založená na selektívnom zrážaní benzénových roztokov petroléterom. Na základe vypracovanej metódy sa sledovalo zloženie zmesí kaučuku zn. Polysar-Krylen NS a kaučuku zn. Vestyron N v závislosti od doby zmiešavania. Zistilo sa, že s dobou miešania množstvo interpolyméru vzrastá. Pri sledovaní zloženia vzoriek získaných polymerizáciou styrénu v butadiénstyrénovom latexe sa zistilo, že pri iniciácii s $K_2S_2O_8$ nedochádza k očkovaniu, zatiaľ čo pri iniciácii benzoylperoxydom vzniká očkovaný polymér. Preskúšala sa metóda diferenčného selektívneho zrážania so zisťovaním množstva zrazeniny pomocou merania extinkcie na fotokolorimetri.

МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ (IV)
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ
БУТАДИЕНСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА ПОЛИСТИРОЛОМ

Э. Штауднер, Й. Бениска, К. Стокласа, Я. Мосны, Ю. Догањыос

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института, Братислава

Испытывалось несколько систем растворитель—осадитель (хлороформ—ацетон, бензол—метанол, бензол—ацетон, бензол—ацетон + метанол 9 1, 3 1, 1 1 объемных, бензол—петролейный эфир) с целью разделения модифицированных смесей бутадиенстирольного каучука полистиролом. Выработана методика разделения этих смесей, которая основывается на избирательном осаждении бензольных растворов петролейным эфиром. На основе выработанной методики исследовался состав смеси Полисар-Крилен NS с Вестиром N в зависимости от продолжительности смешивания. Обнаружено, что с продолжительностью смешивания количество сополимеров возрастает. При исследовании состава образцов, полученных полимеризацией стирола в бутадиенстирольном латексе, было найдено, что при инициации с помощью $K_2S_2O_8$ не имеет место прививка, в то время как при инициации перекисью бензоила возникает привитый полимер. Испытывалась методика избирательного осаждения с определением количества осадка при помощи измерения экстинкции на фотокolorиметре.

MODIFIKATION VON KAUTSCHUKEN (IV)
UNTERSUCHUNG DER ZUSAMMENSETZUNG VON GEMISCHEN NACH DER
MODIFIKATION EINES BUTADIEN-STYROL-KAUTSCHUKS MIT POLYSTYROL

E. Štaudner, J. Beniska, K. Stoklasa, J. Mosný, J. Dohányos

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurden mehrere Systeme Lösungsmittel—Fällungsmittel (Chloroform—Aceton, Benzol—Methanol, Benzol—Aceton, Benzol—Aceton + Methanol im Volumenverhältnis 9 1, 3 : 1, 1 1 und Benzol—Petroläther) geprüft, zwecks Trennung modifizierter Gemische von Butadien-Styrol-Kautschuk mit Polystyrol. Es wurde eine Trennungsmethode für diese Gemische ausgearbeitet, die auf der selektiven Fällung der Benzollösungen mittels Petroläther beruht. Auf der Grundlage der ausgearbeiteten Methodik wurde die Zusammensetzung von Mischungen aus Polysar-Krylen NS mit Vestyron N in Abhängigkeit von der Dauer des Mischens untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit der Mischdauer die Menge des Interpolymeren anwächst. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung von Proben, die durch Polymerisation von Styrol in Butadien-Styrol-Latex erhalten wurden, konnte festgestellt werden, dass es bei der Startreaktion mittels $K_2S_2O_8$ zu keiner Pflropfung kommt, während bei der Startreaktion mittels Benzoylperoxyd ein Pflropfpolymer entsteht. Es wurde eine Methodik der differentialen selektiven Fällung bei der die Menge der Fällung mit Hilfe der Messung der Extinktion auf dem Photokolorimeter Bestimmt wurde, geprüft.

LITERATÚRA

1. Angier D. J., Watson W. F., *Trans IRI* **33**, 22 (1957).
2. Angier D. J., Watson W. F., *J. Polymer Sci.* **25**, 1 (1957).
3. Angier D. J., Ceresa R. J., Watson W. F., *J. Polymer Sci.* **34**, 699 (1959).
4. Banderet A., Kobryner W., *Compt. rend.* **244**, 604 (1957).
5. Merrett F. M., Wood R. I., *Trans IRI* **32**, 27 (1956).
6. Dogadkin B. A., Kuleznev V. N. a spolupracovníci, *Koloid. ž.* **20**, 1 (1958).
7. Bevilaqua E. M., *J. Polymer Sci.* **24**, 292 (1957).
8. Berlin A. A., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **2**, 1227 (1960).
9. Šalajeva L. F., Domareva N. M., *Plastmassy* No. **6**, 68 (1960).
10. Allen P. E. M., Hardy R., Majer J. R., *Makromol. Chem.* **39—40**, 52 (1960).
11. Jones M. H., *Can. J. Chem.* **34**, 948 (1956).
12. Beniska J., Štaudner E., *Chem. zvesti* **15**, 202 (1961).
13. Beniska J., Štaudner E., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1961, 47.
14. Štaudner E., Beniska J., *Chem. zvesti* **16**, 431 (1962).

Do redakcie došlo 5. 10. 1962

Adresa autorov:

Inž. Emil Štaudner, doc. inž. Jozef Beniska, C. Sc., Karol Stoklasa, Jaroslav Mosný, Juraj Dohányos, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.