

Modifikácia kaučukov (V) Modifikácia vulkanizátov vinylovými monomérmi

J. BENISKA, G. FUKAS

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Sledovala sa modifikácia rozličných typov vulkanizátov vinylovými monomérmi (akrylonitril, metylmetakrylát a styrén). Skúmal sa vplyv nekaučukových a vulkanizačných prísad a teploty na priebeh modifikácie.

Problematikou modifikácie polymérov sa v poslednom čase zaoberá mnoho autorov. Väčšina prác sa venuje modifikácii polymérov v systémoch polymér—monomér alebo polymér—polymér, v ktorých jednou zložkou je kaučuk. V literatúre je veľmi málo prác, ktoré súvisia s modifikáciou vulkanizátov, hoci tento problém z hľadiska teoretického (možnosť sledovania štruktúry vulkanizátov), ako aj praktického (príprava regenerátu) má veľký význam.

V prácach G. L. Slonimského a spolupracovníkov [1, 2] sa okrem sledovania všeobecných zákonitostí mechanochemických javov, prebiehajúcich pri spracovaní kaučuku v podmienkach plastickej deformácie, venuje pozornosť aj modifikácii vulkanizátov. R. J. Ceresa a W. F. Watson [3] modifikovali rozličné typy vulkanizátov niektorými vinylovými monomérmi v špeciálnom mastikátore v dusíkovej atmosfére.

B. A. Dogadkin a spolupracovníci [4] modifikovali karkasové a behúňové vulkanizáty styrénom, metylmetakrylátom a izoprénom, ako aj ich ozónované suspenzie v chloride uhličitom pri vyšších teplotách, pričom zistili, že konverzie monomérov s ozónovanými vulkanizátmi sú vyššie v dôsledku zvýšenia počtu aktívnych centier.

V tejto práci sa sledoval vplyv rozličných typov vulkanizátov na modifikáciu vulkanizátov vinylovými monomérmi.

Experimentálna časť

Sledovali sa modifikácie štyroch typov vulkanizátov, zloženie zmesi ktorých je uvedené v tab. 1. Zmesi sa pripravovali na laboratórnom dvojvalci a vulkanizovali sa v parnom lise pri teplote 140 ± 2 °C v rozličných časových intervaloch. Pre modifikáciu sa vybrali vulkanizáty s približne rovnakou pevnosťou. Hodnoty pevnosti (v kg/cm^2) sú uvedené v tab. 1. Modifikovalo sa neextrahovanými, ako aj extrahovanými vulkanizátmi. Extrahcia sa robila v Soxhletových prístrojoch acetónom 25 hodín. Acetónové extrakty sú takisto uvedené v tab. 1.

Ako monoméry sa použili akrylonitril,* metylmetakrylát a styrén, dvakrát predestilované za vakuu.

Už prv sa zistilo [3], že množstvo vzniknutého interpolyméru, ako aj percento celkovej konverzie pri modifikácii vulkanizátov závisí aj od ich stupňa napučania monomérmi.

* Použité skratky: AN akrylonitril; MMK metylmetakrylát; TMTD tetrametyltiuramdisulfid; DPG difenylguanidín.

Tabuľka 1

Zloženie zmesí (váhové diely)				
Názov prímеси	Označenie zmesí			
	A	B	C	D
kaučuk (biela krepa)	100	100	100	100
síra	3	3	—	—
kysličník zinočnatý	5	5	5	5
kyselina stearová	1	1	1	1
dibenzotiazolyldisulfid (altax)	1	—	—	—
difenylguanidín (denax)	—	1,2	—	—
tetrametyltiuramdisulfid (tiuram)	—	—	4	—
dikumylperoxid	—	—	—	3,5
Pevnosť v kg/cm ²	140	157	153	111
Doba vulkanizácie v minútach	40	80	40	60
Acetónový extrakt v %	6,45	6,25	8,05	6,32

Tabuľka 2

Maximálne napučíavanie vulkanizátov v monoméroch (v %)

Napučiavacie prostredie	Označenie vulkanizátov			
	A	B	C	D
AN ^{a)}	6,2	5,9		4,5
MMK ^{b)}	158	149	155	145
styrén ^{b)}	378	354	370	346
benzén ^{b)}	345	339	355	334

a) Maximálne napučíavanie za 12 hodín.

b) Maximálne napučíavanie za 24 hodín.

Aby sa zistil čas potrebný na dosiahnutie maximálneho napučania, bolo potrebné zistiť priebeh napučíavania vulkanizátov v monoméroch. Napučíavanie sa robilo pri laboratórnej teplote v AN, MMK, styréne a pre porovnanie v benzéne vážkovou metódou. Vzorky vulkanizátov rovnakých rozmerov o váhe asi 0,1 g sa zaliali 20 ml kvapaliny a nechali sa napučíavať. Po určitých časových intervaloch sa vytiahli z kvapaliny, osušili sa filtračným papierom a zvážili sa. Z váhy pred napučaním a po napučaní sa vypočítal stupeň napučíavania v percentách (tab. 2.)

Modifikácia vulkanizátov vinylovými monomérmi sa uskutočnila v sklenených ampulách v dusíkovej atmosfére podľa metodiky opísanej v predchádzajúcich prácach [5, 6]. Vulkanizáty napučíavali v AN 12 hodín, v MMK a v styréne 24 hodín. Konverzia sa stanovila z váhového prírastku vulkanizátov po odstránení nezreagovaného monoméru vy-

sušením vzorky za vákua (pri 0,05 torr) najprv pri normálnej (40 hodín), potom pri zvýšenej teplote (60 °C, 16 hodín).

Pri modifikácii vulkanizátov monomérmí možno predpokladať, že paralelne prebiehajú viaceré reakcie: termická polymerizácia, polymerizácia monomérov iniciovaná radikálmi vzniknutými rozpadom molekúl kaučuku, resp. priečných väzieb vulkanizátu, polymerizácia monomérov iniciovaná vulkanizačnými prísadami a pod. Inhibične môžu pôsobiť nekaučukové prímеси a niektoré gumárenské prísady. Preto sa súbežne sledoval priebeh termickej polymerizácie a priebeh modifikácie neextrahovaných a extrahovaných vulkanizátov pri teplote 130 °C.

Experimentálne výsledky modifikácie vulkanizátov akrylonitrilom, metylmetakrylátom a styrénom sú uvedené v tab. 3 až 5. Ako vidieť, jednotlivé monoméry termicky polymerizujú rôznou rýchlosťou: AN termicky nepolymerizuje, styrén polymerizuje najrýchlejšie.

Konverzie pri neextrahovaných vulkanizátoch sú podstatne nižšie než pri extrahovaných vulkanizátoch, s výnimkou vulkanizátu s dikumylperoxidom. Z tabuliek ďalej vidieť, že jednotlivé typy vulkanizátov rôzne pôsobia na rýchlosť modifikácie. V prípade AN sa najvyššie konverzie dosahujú pri vulkanizátoch typu *A*, najnižšie pri vulkanizáte s dikumylperoxidom (typ *D*). Pri MMK a styréne najväčšie konverzie sú v prípade vulkani-

Tabuľka 3

Priebeh modifikácie extrahovaných vulkanizátov akrylonitrilom

Doba modifikácie v hod.	Konverzia v %			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1,5	(1,02) ^a 1,16	(0,82) 1,20	(0,30) 0,97	(81,90) 0,63
3,0	2,71	2,60	1,92.	1,19
6,0	7,74	6,19	4,50	2,57
9,0	12,60	10,82	7,86	5,90

a) Hodnoty v zátvorkách sú pre neextrahované vulkanizáty.

Poznámka: Akrylonitril za daných podmienok termicky nepolymerizuje.

Tabuľka 4

Priebeh modifikácie extrahovaných vulkanizátov metylmetakrylátom

Doba modifikácie v hod.	Termická polymerizácia	Konverzia v %			
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
0,5	1,52	(3,0) ^a 7,5	(1,1) 6,4	(7,7) 13,0	(96,0) 6,2
1,0	3,76	14,2	11,2	28,8	12,28
2,0	7,22	(12,4) 23,30	(5,8) 18,6	(21,2) 54,0	(97,8) 23,0
3,0	11,53	31,0	21,9	74,1	29,1

Tabuľka 5

Pribeh modifikácie extrahovaných vulkanizátov styrénom

Doba modifikácie v hod.	Termická polymeri	Konverzia v %			
		A	B	C	D
0,5	7,02	(1,22) ^a 12,1	(1,23) 8,9	(8,97) 14,3	(48,7) 12,8
1,0	14,7	25,8	19,2	28,7	25,9
2,0	32,8	(15,17) 51,2	(9,46) 37,7	(29,40) 55,4	(100,3) 49,8
3,0	47,2	67,2	55,9	72,8	66,7

Tabuľka 6

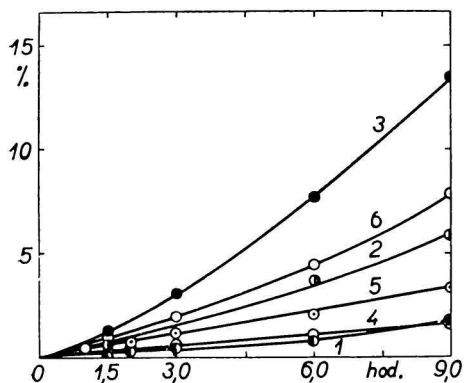
Vplyv vulkanizačných prísad na polymerizáciu monomérov

Vulkanické činidlá a urýchlovače	Konverzia v %		
	AN	MMK	Styrén
bez prísad	nepolymerizuje	3,76	14,70
síra	0,72	0,43	0,28
dibenzotiazolydisulfid (altax)	7,51	21,50	15,34
difenylguanidín (denax)	1,86	0,56	18,70
tetrametyltiuramdisulfid (tiuram)	2,73	27,00	45,20
dikumylperoxid	98,60	100,00	99,40

zátu *C*, menšie pri type *A* a najmenšie pri vulkanizáte typu *B*. Na základe uvedeného možno predpokladať, že urýchlovače (gumárenské prísady) takisto vplyvajú na polymerizáciu monomérov. Za tým účelom sa orientačne sledoval ich vplyv na termickú polymerizáciu monomérov pri 130 °C po dobu 1 hodiny v tých istých pomeroch ako pri modifikácii vulkanizátov. Výsledky sú v tab. 6.

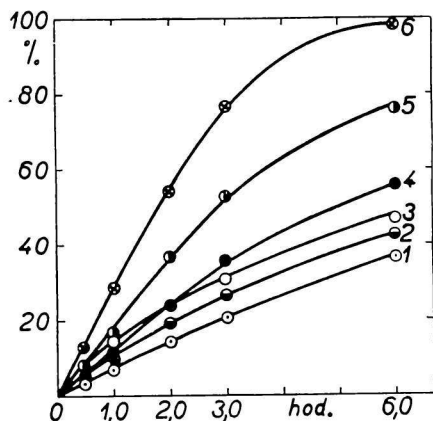
Z tab. 6 vidieť, že pri akrylonitrile, ktorý termicky nepolymerizuje, všetky prísady iniciujú polymerizáciu, najviac však dibenzotiazolydisulfid (altax) a potom tetrametyltiuramdisulfid (tiuram). Pri metylmetakryláte síra a difenylguanidín (denax) inhibujú, tiuram a altax iniciujú polymerizáciu. Pri styréne síra takisto inhibuje polymerizáciu, altax a denax prakticky neovplyvujú a iba tiuram pôsobí iniciačne.

Ďalej sa sledoval vplyv teploty na modifikáciu extrahovaného vulkanizátu typu *A* a *C* s AN, MMK a styrénom. Výsledky sú znázornené na obr. 1 až 3. Ako vidieť, teplota vplyva rozdielne v závislosti od druhu monoméru, ako aj od typu vulkanizátu. Pri AN a styréne teplota v podstate rovnako vplyva na obidva typy vulkanizátov, pričom pri AN viac iniciuje polymerizáciu vulkanizát typu *A*, kým pri styréne vulkanizát typu *C*. Pri MMK teplota vplyva viac na modifikáciu vulkanizátu *C* než vulkanizátu *A*.



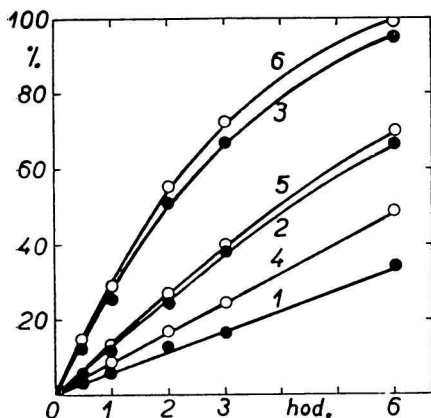
Obr. 1. Priebiech modifikácie extrahovaných vulkanizátov A a C akrylonitrilom pri rôznych teplotách.

1. A: 110 °C; 2. A: 120 °C; 3. A: 130 °C; 4. C: 110 °C; 5. C: 120 °C; 6. C: 130 °C. Na osi úsečiek: doba modifikácie v hodinách; na osi poradník: konverzia v percentách.



Obr. 2. Priebiech modifikácie extrahovaných vulkanizátov A a C metylmetakrylátom pri rôznych teplotách.

1. A: 110 °C; 2. A: 120 °C; 3. A: 130 °C; 4. C: 110 °C; 5. C: 120 °C; 6. C: 130 °C. Ďalšie označenie ako na obr. 1.



Obr. 3. Priebiech modifikácie extrahovaných vulkanizátov A a C styénom pri rôznych teplotách.

1. A: 110 °C; 2. A: 120 °C; 3. A: 130 °C; 4. C: 110 °C; 5. C: 120 °C; 6. C: 130 °C. Ďalšie označenie ako na obr. 1.

Diskusia

Experimentálne výsledky ukázali, že modifikácia vulkanizátov vinylovými monomérmi je zložitý proces, počas ktorého prebieha paralelne viac reakcií, pričom na tento proces vplývajú viaceré faktory: typ vulkanizátu (množstvo a charakter priečných väzieb), aktivita monomérov, nekaučukové prímеси a prísady a teplota.

Pri nahrievaní vulkanizátov (110—130 °C) za prítomnosti monomérov dochádza k termickej polymerizácii (okrem AN), pričom vzniká najmä homopolymér. Homopolymér sa môže tvoriť aj v dôsledku iniciovanej polymerizácie monomérov prítomnými urýchľovačmi vulkanizácie (pri neextrahovaných alebo neúplne extrahovaných vulkanizátoch), ako to vyplýva z hodnôt uvedených v tab. 6. Napokon tvorba homopolyméru môže nastať aj v dôsledku iniciácie monomérov radikálmi, ktoré vznikajú odštiepením naviazanej časti urýchľovačov z vulkanizátu [7].

Predbežné výsledky (dosiaľ nepublikované), ktoré sa dosiahli pri rozdeľovaní modifikovaných vulkanizátov MMK, ukázali, že množstvo homopolyméru je malé a približne sa rovná konverzii termickej polymerizácie. Preto možno predpokladať, že časť rastúcich polymérnych radikálov spôsobuje prenos na vulkanizát alebo sa rekombinuje s radikálmi vulkanizátu, čo má za následok tvorbu modifikovaného vulkanizátu.

Modifikovaný vulkanizát sa tvorí predovšetkým v dôsledku polymerizácie iniciovanej radikálmi vulkanizátu, ktoré môžu vznikáť rozpadom alebo väzieb molekúl kaučuku (väzieb C—C), alebo priečných väzieb. Počas vulkanizácie vznikajú vo vulkanizátoch rozličné priečne väzby (C—S—C, C—S—S—C, C—Sn—C, C—C, C—O—O—C), ktorých množstvo a charakter závisí od rozličných faktorov, najmä však od typu urýchľovačov [8, 9].

Jednotlivé väzby sa rozpadávajú s rôznou energiou aktivácie, a preto aj jednotlivé typy vulkanizátov rôzne iniciujú modifikáciu. Najlepšie to vidieť na modifikácii extrahovaných vulkanizátov akrylonitrilom (termicky nepolymerizuje): najmenšie konverzie monoméru sa dosahujú pri modifikácii dikumylperoxidovým vulkanizátom, pri ktorom možno predpokladať takmer výlučne najpevnejšie väzby C—C, väčšie konverzie sa dosahujú s vulkanizátom typu *C* (väzby C—C, C—S—C a C—S—S—C), ešte väčšie s vulkanizátom typu *B*, pri ktorom sa predpokladajú najmä slabé polysulfidické väzby. Najväčšie konverzie sa dosahujú s vulkanizátom typu *A*, hoci obsahuje menej polysulfidických väzieb než vulkanizát typu *B*. Z toho jasne vyplýva, že na modifikácii vulkanizátov sa podieľajú (sekundárne v dôsledku prenosových reakcií) urýchľovače tým, že iniciujú polymerizáciu monomérov. A keďže aktivita jednotlivých priečných väzieb vulkanizátov, ako aj monomérov je rôzna, bude celková konverzia monomérov (modifikácia) závisieť od ich vzájomnej interakcie. Rôzny vplyv teploty na modifikáciu vulkanizátu typu *A* a *C* jednotlivými monomérmi ešte raz potvrdzuje tento záver.

Problém modifikácie vulkanizátov je však zložitý proces a vyjasnenie vplyvu jednotlivých faktorov bude predmetom ďalšieho štúdia.

МОДИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ (V)
 МОДИФИКАЦИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

И. Бениска, Г Фукас

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
 Братислава

В работе исследовалась модификация различных типов вулканизатов виниловыми мономерами (акрилонитрил, метилметакрилат и стирол), причем исследовалось влияние некаучуковых и вулканизационных примесей и температуры.

Показано, что во время модификации протекает ряд реакций, а именно: термическая и иницированная полимеризация мономеров некоторыми некаучуковыми примесями и иницированная полимеризация мономеров радикалами вулканизатов — модификация. На этот процесс влияет характер поперечных связей, активность мономеров, некаучуковые примеси и ингредиенты (ускорители) и температура.

Preložil J. Beniska

MODIFIKATION VON KAUTSCHUKEN (V)
 MODIFIKATION VON VULKANISATEN DURCH VINYLMONOMEREN

J. Beniska, G. Fukas

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
 Bratislava

Es wurde die Modifikation verschiedener Typen von Vulkanisaten durch Vinylmonomeren (Acrylsäurenitril, Methylmethacrylat, Styrol) untersucht, und der Einfluss von Nichtkautschuk- und Vulkanisationszusätzen studiert.

Dabei konnte festgestellt werden, dass im Verlauf der Modifikation eine Reihe von Reaktionen verläuft, u. zw. die thermische und durch einige Nichtkautschukbeimischungen gestartete Polymerisation, sowie auch die durch Vulkanisatradikale ausgelöste Polymerisation von Monomeren. Dieser Prozess wird durch den Charakter der Querbindungen und die Aktivität von Monomeren, sowie auch durch Nichtkautschukbeimischungen und Zusätze (Beschleuniger) und durch die Temperatur beeinflusst.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Slonimskij G. L., Rezcova E. V., *Ž. fiz. chim.* **33**, 480 (1959).
2. Slonimskij G. L., Kargin V. A., Rezcova E. V., *Ž. fiz. chim.* **33**, 988 (1959).
3. Ceresa R. J., Watson W. F., *Trans. IRI* **35**, 19 (1959).
4. Dogadkin B. A., Tutorskij J. A., Tugov J. J., Altzicer V. S., Krochina L. S., Šeršnev V. A., *Vysokomolekularnyje sojedineniya* **3**, 729 (1961).
5. Beniska J., Štaudner E., Citovický P., *Sborník Chemickéj fakulty SVŠT*, 113. Bratislava 1963.
6. Beniska J., Štaudner E., *Chem. zvesti* **17**, 330 (1963).

7. Farukawa J., Tsuruta J., Inous S., *J. Polymer Sci.* **26**, 236 (1957).
8. Dogadkin B. A., Tarasova Z. N., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **85**, 1069 (1952).
9. Dogadkin B. A., Tarasova Z. N., *Kolloid. ž.* **15**, 347 (1953).

Do redakcie došlo 25. 5. 1963

Adresa autorov:

Doc. inž. Jozef Beniska, inž. Gustáv Fukas, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.