

Ugotavljanje učinkovitosti peptizatorja pri masticiranju naravnega kavčuka z gelsko propustnostno kromatografijo

Study of the Peptizer's Efficiency in Natural Rubber Mastication by Gel Permeation Chromatography

I. Kadivec, N. Trček in Z. Šušterič, Sava Kranj, Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška cesta 6, Kranj

Učinkovitost masticiranja oziroma razgradnje dolgih molekulskih verig naravnega kavčuka se znatno izboljša z uporabo kemičnih sredstev za masticiranje. Obravnavan je vpliv peptizatorja na znižanje molske mase pri različnih temperaturah masticiranja v Brabender mešalniku. Utežno povprečje in porazdelitev molskih mas masticiranega naravnega kavčuka brez in z dodatkom peptizatorja pri različnih pogojih je bilo določeno z gelsko propustnostno kromatografijo. Dobljeni rezultati prikazujejo prednosti uporabe peptizatorja in potrjujejo teorijo masticiranja. Pokaže se tudi, da je cepitev verig naravnega kavčuka pri masticiranju brez ali z dodatkom peptizatorja popolnoma naključni proces.

Ključne besede: naravni kavčuk, masticiranje, peptizator, gelska propustnostna kromatografija, molska masa

The efficiency of mastication, i. e. degradation of natural rubber molecular chains is substantially improved by the use of chemical means for mastication, or peptizing agents. The paper deals with the effect of peptizing agent on lowering the molar mass at different mastication temperatures in a Brabender mixer. Gel permeation chromatography was used to determine molar mass distributions with corresponding averages, respectively, of the masticated natural rubber with and without peptizing agent under various conditions. Results obtained present the advantages of the peptizing agent's application and confirm the mastication theory. Furthermore, they show that the chain scission in the mastication process without or with peptizing agent is a random process under any conditions.

Key words: natural rubber, mastication, peptizing agent, gel permeation chromatography, molar mass

1 Uvod

Masticiranje kavčuka ima velik pomen pri pripravi elasto-mernih zmesi v gumarstvu. Zlasti naravni kavčuk (NR), ki je po svoji naravi žilav, razmeroma trd in vsebuje vozle, se težko predeluje brez predhodne razgradnje. Zaradi cepitve dolgih molekulskih verig se pri masticiranju zniža molska masa NR, s čimer se doseže znižanje viskoznosti kavčuka, boljša disperzija polnil in ostalih dodatkov v elastomerni zmesi, izboljša se tudi reološko obnašanje zmesi pri nadaljnji predelavi¹. Pri nižjih temperaturah pride do razgradnje polimernih verig pod vplivom mehanskih strižnih sil, pri višjih temperaturah, ki so dosežene v mešalniku, pa prevladuje termooksidativna razgradnja. Le-ta je kemijska reakcija, ki se lahko znatno pospeši z uporabo kemičnih sredstev-peptizatorjev, ki skrajšajo čas

masticiranja ob istočasnem prihranku energije za doseganje željene viskoznosti². Danes se od številnih peptizatorjev najpogosteje uporabljajo kombinacije aktivatorjev s tiofenoli in aromatskimi disulfidi. Pentaklorotiofenol deluje predvsem kot nosilec radikalov in povečuje učinkovitost oksidativne razgradnje³.

Naravni kavčuk zaradi svojih lastnosti kljub velikemu številu različnih sintetičnih kavčukov ostaja še naprej pomembna surovina v gumarski industriji. Po drugi strani pa zaradi njegovega izvora, načina pridobivanja in skladiščenja prihaja do neizogibnega nihanja v kakovosti v primerjavi s sintetičnimi kavčuki⁴. Molska masa, porazdelitev molskih mas in prisotnost vozlov, ki določajo viskoelastične lastnosti naravnega kavčuka, se razlikujejo od klona do klona, iz

katerega izvira lateks. Viskoznost, ki predstavlja eno najpomembnejših snovnih veličin za označevanje predelovalnih lastnosti polimerov, je odvisna od molske mase⁵. Pravilna izbira pogojev masticiranja ima tako zelo pomemben vpliv na kakovost in ekonomičnost priprave zmesi iz naravnega kavčuka.

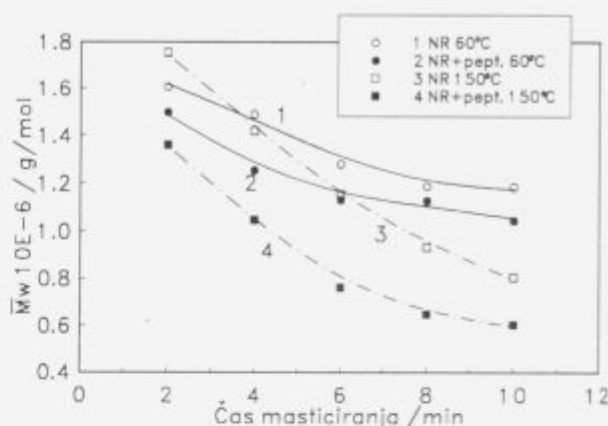
Namen tega dela je preučiti učinkovitost uporabe peptizatorja pri masticiranju naravnega kavčuka. Prikazan je vpliv peptizatorja na znižanje utežnega povprečja molskih mas in na obliko krivulje porazdelitve molskih mas pri različnih pogojih masticiranja (temperatura in čas).

2 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del obsega masticiranje NR (RSS-3) v Brabender mešalniku (tip PLD 651/N 50H, volumen komore 80 cm³, faktor polnitve 0,8, frekvenca vrtenja rotorjev 60 min⁻¹) brez in z dodatkom peptizatorja (0,15 dela na 100 delov kavčuka - phr). Spremenljiva parametra procesa sta bila začetna temperatura (35°, 60° in 150°C) in čas masticiranja (2, 4, 6, 8 in 10 minut). Kot peptizator je bil uporabljen pentaklorotiofenol-PCTP z dodatkom aktivatorja in dispergatorjev (Renacit 7, Bayer AG). Utežna povprečja \bar{M}_w in porazdelitve molskih mas masticiranega NR so bila določena z gelsko propustnostno kromatografijo (GPC). GPC analize so bile izvedene s Hewlett-Packard 1090 tekočinskim kromatografom z detektorjem na lomni količnik pri temperaturi 40°C. Ločitev je potekala na sestavu 2 kolon LichroGel PS 40000 in 1 kolone LichroGel PS 40 (Merck). Kot mobilna faza je bil uporabljen tetrahidrofur s pretokom 1 ml/min. Injicirano je bilo po 100 μ l 0,1% raztopine masticiranega NR v tetrahidrofuranu, ki je bila predhodno filtrirana skozi membranski filter z velikostjo por 0,45 μ m. Instrument je bil kalibriran s polistirenskimi standardi.

3 Rezultati in razprava

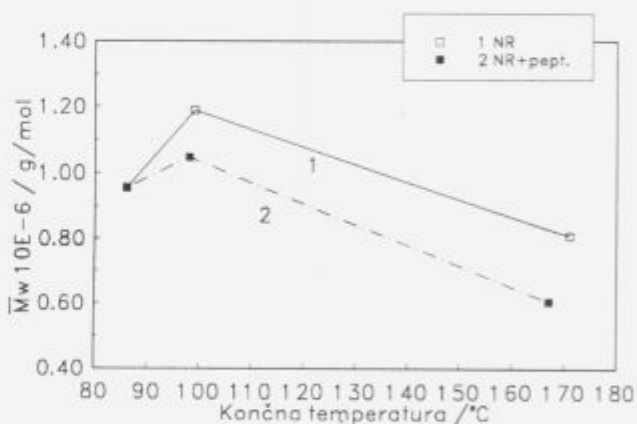
Odvisnost utežnega povprečja molskih mas masticiranega NR od časa masticiranja pri začetni temperaturi 60° in 150°C prikazuje **slika 1**. \bar{M}_w se s časom masticiranja znižuje. Zaradi vsebnosti aktivatorja, ki izboljša učinkovitost peptizatorja pri nižjih temperaturah, se \bar{M}_w že pri začetni temperaturi komore 60°C oziroma končni doseženi temperaturi masticiranega NR okrog 100°C zaradi dodatka peptizatorja zniža za približno 15%. Pri visokih temperaturah poteka termooksidacijski proces razgradnje in \bar{M}_w se s časom masticiranja hitreje znižuje, zaradi dodatka peptizatorja pa se že pri kratkih časih masticiranja zniža za več kot 20%. Po 10 minutah masticiranja NR brez peptizatorja ima \bar{M}_w vrednost približno $8 \cdot 10^5$ g mol⁻¹, z dodatkom peptizatorja pa približno $6 \cdot 10^5$ g mol⁻¹. Utežno povprečje molskih mas se pri mnogih polidisperznih polimernih sistemih dobro ujema z viskoznoštnim povprečjem molskih mas (Mark-Houwinkova enačba)⁵. Pri številnem povprečju molskih mas je prispevek vseh molekul enakovreden in pri zelo majhnih deležih kratkih molekul ("tailing" krivulje porazdelitve molskih mas) se pojavi problem ločitve signala od šuma pri GPC analizi, kar lahko vodi do manj natančnih vrednosti \bar{M}_n . Zaradi tega indeks polidisperznosti ni ustrezno merilo za spremembo širine porazdelitve molskih mas masticiranega NR zaradi dodatka peptizatorja.



Slika 1. Odvisnost utežnega povprečja molskih mas od časa masticiranja za NR, masticiran pri 60° in 150°C.

Figure 1. Dependence of weight average molar mass on mastication time for natural rubber masticated at 60°C and 150°C.

Na **sliki 2** je prikazan vpliv peptizatorja na odvisnost utežnega povprečja molskih mas od končne temperature za NR, masticiran pri različnih temperaturah v Brabender mešalniku.



Slika 2. Odvisnost utežnega povprečja molskih mas od končne temperature masticiranega NR v Brabender mešalniku.

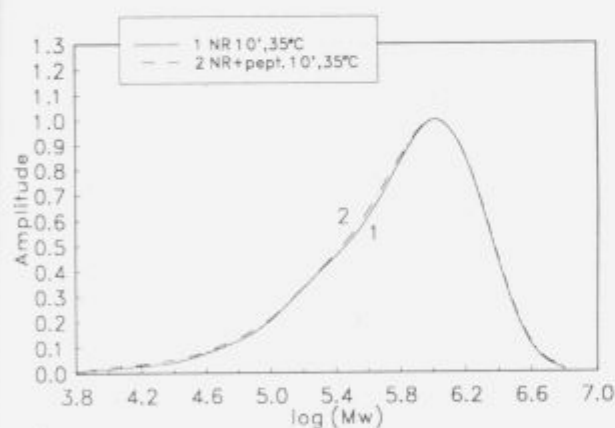
Figure 2. Dependence of weight average molar mass on final temperature of masticated natural rubber in Brabender mixer.

Pri nižjih temperaturah (pod 100°C) prihaja do cepitve dolgih kavčukovih molekul pod vplivom velikih strižnih sil. \bar{M}_w se tako zniža zaradi mehanskega masticiranja, ki ga dodatek peptizatorja ne more bistveno pospešiti. Pri temperaturah masticiranja okrog 100°C se \bar{M}_w znatno manj zniža, ker se masticiranje izvaja v temperaturno najmanj ugodnem območju. To potrjuje teorijo masticiranja, ki napoveduje najmanjši

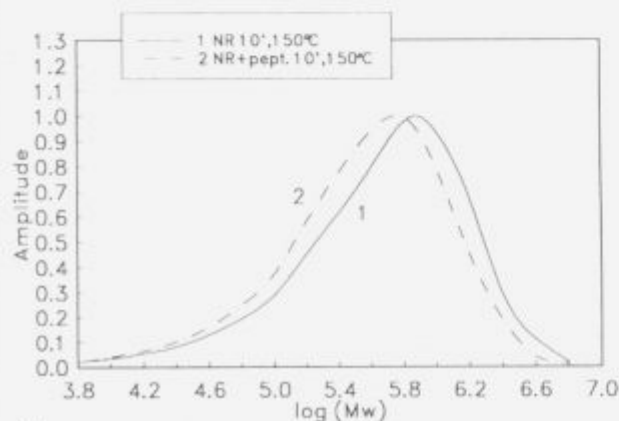
I. Kadivec: Ugotavljanje učinkovitosti peptizatorja pri masticiranju naravnega kavčuka z gelsko prepustnostno kromografijo

učinek masticiranja od 100° do 130°C. Prosti volumen in gibljivost kavčukovih molekul z naraščajočo temperaturo naraščata, strižne sile pojemajo in učinek mehanskega masticiranja se manjša. Kljub temu je pri teh temperaturah učinek peptizatorja zaradi vsebnosti aktivatorjev že znaten⁶. Termooksidacijski proces masticiranja se začne šele pri višjih temperaturah in ima z naraščajočo temperaturo vedno večji učinek. To se odraža v močnejšem znižanju utežnega povprečja molskih mas. Pri visokih temperaturah (okrog 160°C) je učinek peptizatorja največji, saj deluje kot nosilec radikalov in promotor oksidativne razgradnje.

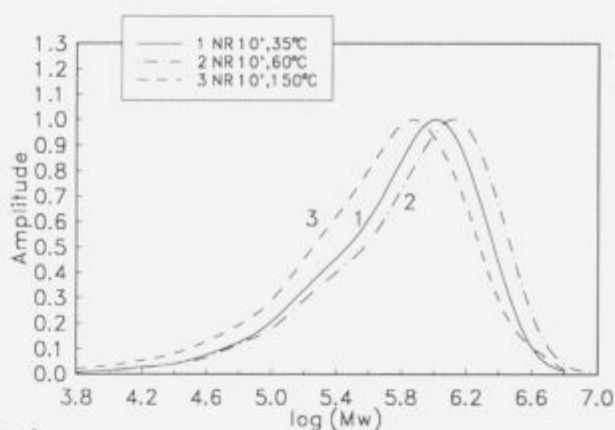
V splošnem so molske mase pri naravnem kavčuku porazdeljene v širokem območju od nekaj tisoč do mnogo milijonov g mol⁻¹. Porazdelitev molskih mas NR iz svežega lateksa je lahko bodisi bimodalna z dvema maksimumoma ali nesimetrično unimodalna. Oblika krivulje porazdelitve molskih mas se spreminja od klona do klona in med procesom predelave NR v tržno obliko⁴. Naravni kavčuk se zaradi vsebnosti gela oziroma visokih molskih mas in kristalizacije počasi in težko raztaplja v določenem topilu. Odstranitev neraztopljenega dela kavčuka oziroma najvišjih molskih mas s filtracijo pred GPC analizo tako lahko privede do napačnih rezultatov⁷. Glede na to je pri nemasticiranem NR le moč sklepati na nesimetrično unimodalno porazdelitev z maksimumom pri visokih molskih masah (>10⁶ g mol⁻¹) in s platojem na nizko-molekularni strani^{7,8}.



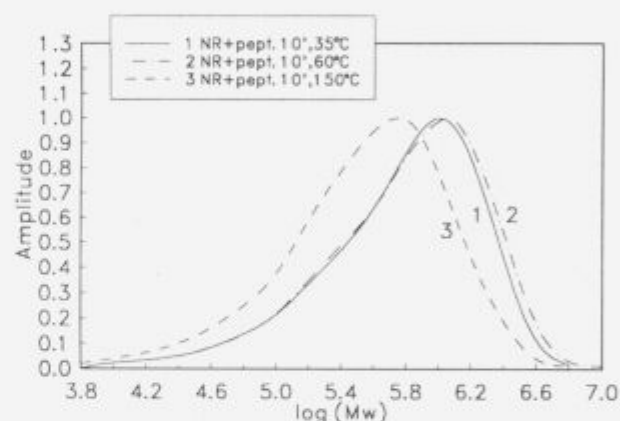
a.)



b.)



c.)



d.)

Slika 3. Porazdelitev molskih mas za NR, masticiran 10 minut pri a) začetni T 35°C, b) začetni T 150°C, c) različnih T brez peptizatorja, d) različnih T s peptizatorjem.

Figure 3. Molar mass distribution for natural rubber masticated for 10 minutes at a) initial T 35°C, b) initial T 150°C, c) different T without peptizer, d) different T with peptizer.

Slika 3 prikazuje porazdelitev molskih mas za NR, masticiran 10 minut pri različnih temperaturah. Zaradi mehanskega načina masticiranja pri začetni temperaturi 35°C dodatek peptizatorja ne vpliva na porazdelitev molskih mas (slika 3a). Pri visokih temperaturah pa peptizator pospešuje razgradnjo dolgih verig in krivulja porazdelitve se pomakne proti območju nižjih molskih mas (slika 3b). Pri masticiranju brez peptizatorja pri različnih temperaturah na sliki 3c je proti visokim masam najbolj pomaknjena krivulja 2 (za masticiranje temperaturno neugodno območje), proti nizkim molskim masam pa krivulja 3, ki je posledica termooksidativne razgradnje. Zaradi delovanja peptizatorja (slika 3d) se le-ta premakne še bolj v smeri nizkih molskih mas. Tak pomik je v določeni meri značilen tudi za krivuljo 2, ki se tako približa nespremenjeni krivulji 1 (mehansko masticiranje).

Dobljeni rezultati porazdelitve molskih mas masticiranega NR kažejo na naključni princip razgradnje molekul NR. Sila, ki povzroča cepitev, učinkuje na poljubnih mestih v makromolekulah in njena jakost ni odvisna od skupne dolžine le-teh.

Dolžina obeh razcepljenih koncev je naključna. Čim bolj je naravni kavčuk masticiran, tem manj je nerazgrajenih makromolekul in tem bolj simetrična je porazdelitev molskih mas. Pri masticiranju v območju nizkih temperatur mehanske sile ne delujejo vsakokrat na celotno molekulo. Gibljivost verig je tako majhna, da vozli ne razpadajo dovolj hitro, NR pa lahko tudi deformacijsko kristalizira. Mehanske sile ne trgajo posameznih makromolekul, pač pa fizikalno mrežo in cepitev se z enako verjetnostjo zgodi kjerkoli v verigi. Pri visokih temperaturah masticiranja in tudi že pri nekoliko nižjih temperaturah z dodatkom peptizatorja je bistvenega pomena oksidacija oziroma kemizem peptizatorja. Cepitev poteka preko funkcionalnih skupin monomernih enot in je neodvisna od molske mase in veriga se z enako verjetnostjo cepi na kateremkoli mestu. Oblika porazdelitve tudi pri teh pogojih postaja vse bolj podobna Gaussovi krivulji.

4 Zaključek

Peptizator je zelo učinkovito sredstvo za razgradnjo dolgih molekularnih verig naravnega kavčuka zlasti pri višjih temperaturah masticiranja. Z uporabo peptizatorja, ki katalizira oksidativno razgradnjo, se skrajša čas masticiranja ob istočasnem prihranku energije za doseganje željene molske mase oziroma viskoznosti NR, ki je potrebna za nadaljnjo pripravo elastomernih zmesi. S tem je povezana tudi boljša izkoriščenost kapacitet mešalnih naprav. Dodatek peptizatorja tako ob pravilni izbiri pogojev masticiranja omogoča znižanje stroškov predelave naravnega kavčuka.

Rezultati, dobljeni na podlagi GPC analiz masticiranega NR, potrjujejo teorijo masticiranja. Pomembna je ugotovitev, da začetna nesimetrična porazdelitev molskih mas pri masticiranju postopno postaja simetrična in se približuje normalni (Gaussovi) porazdelitvi. Oblika porazdelitve se zaradi delovanja peptizatorja ne spremeni, iz česar je moč sklepati, da je razgradnja verig NR pri masticiranju brez ali z peptizatorjem naključni proces.

5 Literatura

- 1 H.J.Stern: Rubber: Natural and Synthetic. 2nd Edition, Maclaren and Sons, London 1967, Chaps. 1 and 2.
- 2 H.Fries and R.R.Pandit: Mastication of Rubber, Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 309.
- 3 W.Kleemann: Mischungen für die Elastverarbeitung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982, Chap. 1.
- 4 K.F.Heinisch: Unvermeidbare Variabilität der Eigenschaften von Naturkautschuk, Kautsch. Gummi, Kunstst. 44 (1991) 663.
- 5 J.L.White: Principles of Polymer Engineering Rheology. Wiley, New York 1990, Chap. 5.
- 6 M.Abele and Th.Kempermann: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der chemisch beschleunigten Mastikation, Kautsch. Gummi, Kunstst. 42 (1989) 209.
- 7 H.Bartels, M.L. Hallensleben, G. Pampus and G.Scholz: Molar mass distribution of natural rubber and masticated natural rubber by gel permeation chromatography, Angew. Makromol. Chem. 180 (1990) 73.

* H.Bartels and G.Scholz: Das Abbauverhalten von Naturkautschuk bei der Mastikation mit Pentachlorthio-phenol, Kautsch. Gummi, Kunstst. 46 (1993) 361.