



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.11.74 (P. 175627)

Pierwszeństwo: 11.10.74 dla zastrz. 1—19, 23
Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polski, 01 Warszawa, 01 10008

Int. Cl.²

C08J 3/28

C08J 3/28

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stamicarbon B.V., Gelleen (Holandia)

Sposób wytwarzania gumopodobnych mieszanin o zwiększonej kleistości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanin o zwiększonej kleistości z kauczukopodobnego kopolimeru etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów oraz z żywic zwiększających kleistość.

Wśród znanych kauczukopodobnych syntetycznych polimerów, kopolimery etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów, odgrywają bardzo ważną rolę ze względu na ich doskonałą odporność na działanie ozonu, czynników atmosferycznych i starzenie. Dzięki tym korzystnym właściwościom są one atrakcyjne w różnych zastosowaniach.

Jednakże kopolimery etylenu, co najmniej jednego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów, podobnie jak ma to miejsce w przypadku wielu syntetycznych kopolimerów, takich jak kopolimery butadienowostyrenowe, odznaczają się brakiem lub niewielką kleistością naturalną bądź nadaną.

Pod pojęciem kleistości nadanej lub kleistości naturalnej rozumie się wytrzymałość wzajemnego połączenia powierzchni z tego samego niezwałkowanego kauczuku, zetkniętych pod umiarkowanym naciskiem.

Do wytwarzania wielu wyrobów, zwłaszcza wytwarzanych z kilku części lub warstw, na przykład takich jak pasy napędowe, taśmy przenośnikowe, a przede wszystkim opony, konieczna jest jednak dostatecznie duża kleistość, bowiem dzięki

2

odpowiedniej kleistości uzyskuje się trwałe dobre połączenia różnych części lub warstw wyrobu podczas konfekcjonowania i wulkanizacji.

W przypadku kauczukopodobnych kopolimerów etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów poradzono sobie z brakiem kleistości w ten sposób, że wyroby wytwarza się przez oddzielne sklejanie wszystkich powierzchni mieszanki gumowej przy pomocy warstw kleju tworząc strukturę warstwową. Sposób ten jest nie tylko kłopotliwy w praktyce przemysłowej, ale także wymaga zachowania specjalnych środków bezpieczeństwa, gdyż w skład kleju z reguły wchodzi palny rozpuszczalnik, dlatego też nie jest zalecany.

Inny sposób eliminowania braku kleistości kopolimerów etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów polega na domieszaniu etastomerów, odznaczających się dostateczną kleistością. Przeprowadzono badania dla stwierdzenia, czy dodatek kauczuku naturalnego dla uzyskania odpowiedniej kleistości jest właściwym rozwiązaniem tego problemu. Okazało się jednak konieczne dodawanie tak dużej ilości kauczuku naturalnego, że następuje znaczne obniżenie odporności takiej mieszaniny na działanie ozonu i starzenie. W ten sposób traci się w znacznym stopniu korzystny efekt, uzyskiwany dzięki zastosowaniu kopolimeru etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub więk-

szej ilości polienów. Ponadto okazało się, że właściwości fizyczne i mechaniczne takich mieszanin po wulkanizacji są znacznie niższe, niż w przypadku stosowania każdego z polimerów oddzielnie.

Stwierdzono również, że istnieje wiele żywic zwiększających kleistość, takich jak produkty kondensacji fenoli i aldehydów i produkty kondensacji acetyleny, alkilowane żywice fenolowe, takie jak żywica znana pod nazwą handlową Amberol ST 140 F, fenolowane żywice izoprenowe i żywice z fenolowanych kopolimerów izoprenowych. Korzystne działanie tych żywic polega na tym, że można je mieszać w całej masie kauczuku i nie muszą być nakładane na powierzchniach w postaci warstw.

W praktyce jednak w celu osiągnięcia odpowiedniej kleistości okazało się konieczne dodawanie środków zwiększających kleistość w tak wielkich ilościach, że powoduje to obniżenie właściwości wulkanizowanego wyrobu. Ponadto takie środki zwiększające kleistość przy stosowaniu w dużej ilości migrują silnie ku powierzchni kauczuku, ulegając tak zwanemu wypacaniu.

Ze względu na stosowanie środków zwiększających kleistość w dużej ilości, istnieje niebezpieczeństwo że walcowane i kalandrowane mieszanki z kauczukopodobnych kopolimerów etylenowych mogą ulec nadmiernemu wypoceniu, co całkowicie zniweczy osiągnięty początkowo korzystny efekt a nawet zamieni go w efekt niekorzystny. Co więcej, stosowanie środków zwiększających kleistość w większej ilości jest nadzwyczaj kosztowne. Jeśli środek zwiększający kleistość stosuje się w mniejszej ilości, unika się wielu z tych niekorzystnych zjawisk, jednak nie można wówczas osiągnąć w praktyce zadowalającej wytrzymałości połączenia.

Doświadczenia te, poparte licznymi próbami z dużą ilością różnych środków zwiększających kleistość i kauczukopodobnych kopolimerów etylenowych doprowadziły do stwierdzenia, że kleistość kauczukopodobnych kopolimerów etylenowych nie może być zwiększana przez dodawanie środków zwiększających kleistość i że nie można otrzymać mieszanin kopolimerów etylenowych i środków zwiększających kleistość o zadowalającej wytrzymałości połączenia.

Z opisów holenderskich zgłoszeń patentowych nr nr 7 113 143 i 7 113 144 wiadomo, że mieszaniny kauczukopodobnych kopolimerów etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów z jednym lub kilkoma środkami zwiększającymi kleistość odznaczają się nieoczekiwanie dobrą wytrzymałością połączenia, gdy ich termogram, otrzymany metodą różnicowej kalorymetrii i rejestracją wyników pomiaru, przedstawiający zależność ciepła krystalizacji od temperatury, wykazuje wierzchołek, którego maksimum odpowiada temperaturze -7 — $+11^{\circ}\text{C}$. Mieszaninę kauczukopodobnego kopolimeru etylenowego, środka zwiększającego kleistość i ewentualnie zwykle stosowanych dodatków przechowuje się w ciągu wielu godzin, po czym uzyskuje się pożądaną wytrzymałość połączenia. Sposób ten wykazuje pewne wady w zastosowaniu praktycznym ze względu na

długi czas przechowywania. Gdy mieszaninę przechowuje się krócej, osiąga się zwykle niższą wytrzymałość połączenia. Ponadto wytrzymałość połączenia ulega różnym niepożądanym zmianom.

Celem wynalazku było opracowanie szybkiego i niezawodnego sposobu wytwarzania mieszanin odznaczających się tak dużą i stałą wytrzymałością połączenia, że można je stosować z optymalnymi wynikami do wytwarzania różnych wyrobów, zwłaszcza konfekcjonowanych z kilku warstw, takich jak pasy napędowe, taśmy przenośnikowe, a zwłaszcza opony.

Stwierdzono, że w przypadku kopolimeru etylenowego zawierającego podwójne wiązania $\text{C}=\text{C}$ w nieliniowej części łańcucha polimeru, którego atomy węgla tworzące to wiązanie są połączone albo z dwoma grupami węglowodorowymi, znajdującymi się względem siebie w pozycji cis, które nie tworzą części tego samego układu cyklicznego, albo z co najmniej trzema grupami węglowodorowymi, uzyskuje się bardzo wysoką i stałą wytrzymałość połączenia w bardzo krótkim okresie czasu, o ile mieszaninę kopolimeru etylenowego, żywicy zwiększającej kleistość i ewentualnie zwykle stosowanych dodatków wystawia się na działanie światła o długości fali 200—800 milimikronów w obecności tlenu i sensybilizatora, przy czym mieszanina ta w stanie niewulkanizowanym posiada wydłużenie przy zerwaniu co najmniej 500% i wytrzymałość na rozciąganie 1,5—50 kg/cm^2 .

Zupełnie nieoczekiwanie stwierdzono, że pod wpływem światła, a zwłaszcza światła przekazującego większą ilość energii promieniowania mieszaninie zawierającej fotosensybilizator w obecności tlenu, daje się osiągnąć wysoką i stałą wytrzymałość połączenia w bardzo krótkim okresie czasu, co poprzednio nie było możliwe lub było możliwe tylko po bardzo długim okresie przechowywania, o ile mieszanina miała wysoce specyficzne właściwości mechaniczne. Korzystnie stosuje się natężenie napromieniowania (na powierzchni mieszaniny) co najmniej 2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ na nanometr.

Chociaż w wymienionych poprzednio opisach holenderskich zgłoszeń patentowych mówi się o stosowaniu kopolimerów etylenowych, zawierających w nieliniowej części łańcucha podwójne wiązania $\text{C}=\text{C}$, w których tworzące to wiązanie atomy węgla połączone są z trzema grupami węglowodorowymi i których mieszaniny z żywicą zwiększającą kleistość i zwykle stosowanymi dodatkami takimi jak sadza i olej są oczywiście wystawione na działanie światła operującego normalnie w pomieszczeniach, to jednak światło to nie ma nigdy większego natężenia niż uzyskane z normalnych lamp jarzeniowych, używanych do oświetlania pomieszczeń, a mianowicie 0,8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ na nanometr.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się natężenie napromieniowania powyżej 30 a zwłaszcza powyżej 200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ na nanometr.

Z opisu holenderskiego zgłoszenia patentowego nr 6 900 810 wiadomo, że można wpływać na wytrzymałość połączenia mieszanin kopolimeru etylenowego, żywicy zwiększającej kleistość i zwykle stosowanych dodatków, poddając te mieszaniny starzeniu i następnie wystawiając je na działanie

promieni ultrafioletowych, filtrowanych przez normalne szkło okienne. W opisie tego zgłoszenia opisano tylko jeden kopolimer etylenowy, którego atomy węgla tworzące podwójne wiązanie w nieliniowej części łańcucha polimeru połączone są z trzema grupami węglowodorowymi, z których dwie, bliźniaczo sprzężone z tymi podwójnymi wiązaniami C=C, tworzą część układu cyklicznego, jak to ma miejsce w terpolimerze etylenowo-propylenowo-etylidenonorborenowym.

Jednakże mieszaniny tego kopolimeru etylenowego z żywicą nadającą kleistość i zwykle stosowanymi dodatkami, wystawione w ciągu jednego dnia lub tygodnia na działanie promieni ultrafioletowych przez pośrednie naświetlanie jasnym światłem słonecznym filtrowanym przez szkło okienne, wykazują małą wytrzymałość połączenia. Związane jest to między innymi z tym, że taki kopolimer etylenowy nie może, jak stwierdzono, odznaczać się wydłużeniem przy zerwaniu większym niż 500%. Nie stosuje się także sensybilizatora, bez którego osiąga się tylko niską wytrzymałość połączeń, nie wspomina się również o wytrzymałości na rozciąganie.

Nieoczekiwanie, mieszaniny kopolimerów etylenowych o wysoce specyficznych właściwościach, jeśli chodzi o wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na rozciąganie, spełniające tym samym specjalne wymagania odnośnie struktury wiązań C=C w łańcuchu bocznym, przy pomocy sensybilizatora i światła w obecności tlenu uzyskują szybko i skutecznie znaczną wytrzymałość połączenia.

Stwierdzono ponadto, że korzystniejsze od promieni ultrafioletowych jest światło widzialne. I tak, sztuczne źródło światła powinno emitować promieniowanie odpowiadające długości fali co najmniej światła widzialnego, korzystnie o długości fali poniżej 600 nanometrów, przy czym natężenie napromieniowania wynosi co najmniej 2, korzystnie co najmniej 30, a zwłaszcza korzystnie co najmniej 200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ na nanometr. Dlatego też chociaż korzystne jest światło widzialne, dopuszczalne są również w mniejszej ilości promieni ultrafioletowe. Dotyczy to zwłaszcza promieni ultrafioletowych o długości fali powyżej 380 nanometrów. Dopuszczalna ilość promieniowania ultrafioletowego zależy od żądanej wartości wytrzymałości połączenia.

Dla uzyskania maksymalnych wytrzymałości połączenia, należy jednak unikać promieniowania ultrafioletowego. Dlatego całkowita ilość wypromieniowanej energii pochodzącej z promieniowania ultrafioletowego o długości fali 200—400 nanometrów powinna stanowić korzystnie co najwyżej połowę a szczególnie korzystnie co najwyżej czwartą część całkowitej otrzymanej ilości energii promieniowania światła o zakresie długości fali 200—400 nanometrów.

Okazało się, że szkodliwy wpływ na kleistość ma nie tylko promieniowanie ultrafioletowe o długości fali poniżej 325 nanometrów (zatrzymywane przez normalne szkło okienne), lecz także promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 325—400 nanometrów, które wpływa ujemnie na osiąganą wytrzymałość połączenia i szybkość z jaką się ją

osiąga. Dlatego cała ilość energii promieniowania, dostarczana przez promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 325—400 nanometrów winna wynosić korzystnie co najwyżej połowę a szczególnie korzystnie szóstą część całkowitej energii promieniowania światła otrzymanej w zakresie długości fali 325—600 nanometrów.

Stwierdzono też, że istnieje również maksymalna granica energii promieniowania, którą można dostarczyć mieszaninie. Ustalono na przykład, że wytrzymałość połączenia zanika niemal zupełnie, gdy mieszanina wystawiona na działanie światła o długości fali 200—800 nanometrów otrzyma dawkę energii promieniowania (napromieniowanie) powyżej 15 dżuli/cm² na nanometr.

Na ogół czas wystawienia mieszaniny na działanie światła powinien być na tyle krótki, aby całkowita ilość energii promieniowania, którą ta mieszanina otrzyma, wynosiła mniej niż 5 dżuli/cm² na nanometr, ponieważ po przekroczeniu tej wartości wytrzymałość połączenia szybko maleje.

Ze względów ekonomicznych energia promieniowania przekazana mieszaninie powinna wynosić poniżej 2, a korzystnie poniżej 1 dżula/cm² na nanometr, gdyż właśnie w tym zakresie energii promieniowania osiąga się maksymalną wytrzymałość połączenia, a dalsze naświetlanie nie wpływa na jej zwiększenie albo prowadzi nawet do obniżenia lub do całkowitego zaniku osiągniętej wytrzymałości połączenia.

Mieszaniny wystawia się na działanie światła w szerokim zakresie temperatury, na przykład —50 — +150°C, chociaż korzystnie stosuje się temperaturę powyżej 0°C. Stwierdzono, że w podwyższonej temperaturze czas potrzebny do osiągnięcia zadowalającej wytrzymałości połączenia ulega znacznemu skróceniu. Dlatego korzystnie naświetlanie prowadzi się w temperaturze powyżej 35°C, szczególnie korzystnie powyżej 50°C. Maksymalna temperatura, w której prowadzi się naświetlanie, chociaż w zasadzie nieograniczona, ze względów praktycznych nie powinna przekraczać 150°C, a korzystnie 135°C. W wyższej temperaturze, jeśli do mieszaniny wprowadzono środki wulkanizujące, aby uniknąć przedwczesnej wulkanizacji mieszaninę taką trzeba gwałtownie chłodzić.

Można stosować dowolne źródła światła w sposób według wynalazku. Przykładami stosowanych źródeł światła są między innymi lampy sodowe, lampy kwarcowe, lampy halogenowe, lampy fluorescencyjne, lampy ksenonowe, lampy rtęciowo-jonowe i lampy z żarówką elektryczną. W miarę potrzeby światło pochodzące z tych źródeł przepuszcza się przez filtry, aby ograniczyć ilość emitowanego promieniowania ultrafioletowego i utrzymać je w pożądanym zakresie.

Oczywiście, źródła światła dobiera się w ten sposób, aby mogły przekazać mieszaninie wymaganą minimalną ilość energii promieniowania. W tym celu stosuje się znane urządzenia do skupiania światła, takie jak reflektory i soczewki.

W sposobie według wynalazku stosuje się różne sensybilizatory, takie jak porfiryny, zwłaszcza porfiryny podstawione grupami aromatycznymi, na przykład czterofenyloporfiryne i mezonafitylopod-

stawione porfiryne; porfirazyny, ftalocyjaniany, chlorofil, eozyne, błękit metylenowy, fiolet metylenowy, fluoresceinę, heminę, rubren, akrydynę, róż bengalski, alkilo i/lub arylopodstawione antraceny, tetracen, pentacen, heksacen i heptacen.

Na ogół korzystnymi sensybilizatorami są wielopierścieniowe związki aromatyczne, takie jak rubren i produkty jego podstawienia, na przykład antracen, naftacen, benzoantracen i dwufenylo-antracen, ponieważ są one łatwo dostępne z frakcji ropy naftowej, bogatych w związki aromatyczne. Korzystnie sensybilizatory zawierają 3—100, zwłaszcza 3—50 ewentualnie podstawionych pierścieni aromatycznych.

Niskocząsteczkowe związki zawierające 3—5 pierścieni aromatycznych powinny być podstawione grupą alkilową i/lub korzystnie grupą aryłową. Znane sensybilizatory dla promieniowania ultrafioletowego, takie jak benzofenon, nie powinny być stosowane w sposobie według wynalazku.

Skuteczność działania sensybilizatorów jest bardzo różna i zależy również od długości fali stosowanego światła. W celu osiągnięcia optymalnych wyników należy wzajemnie dopasować stosowany sensybilizator i źródło światła.

Stosowana ilość sensybilizatora może wahać się w szerokich granicach i zależy od skuteczności działania sensybilizatora i od stosowanego źródła światła, ale na ogół wystarczają niewielkie ilości, na przykład 0,001—1% wagowych, korzystnie 0,01—0,5% wagowych w przeliczeniu na ciężar polimeru. Jeśli stosuje się sensybilizator o bardzo małej skuteczności działania, dodaje się go oczywiście w ilości większej niż 1%, na przykład 5% wagowych.

Sensybilizator stosuje się w różny sposób. Wprowadza się go w jednym ze składników mieszaniny przed sporządzeniem ostatecznej mieszanki, albo sporządza się tzw. przedmieszki, w których sensybilizator znajduje się w postaci stężonej i które miesza się z mieszką kauczukową, która nie zawiera sensybilizatora.

Chociaż szczególnie korzystne jest wprowadzanie sensybilizatora do mieszaniny, stosuje się go także powierzchniowo, na przykład jako roztwór w rozpuszczalniku.

Dla zwiększenia skuteczności działania źródła światła, często korzystnie stosuje się dwa lub więcej sensybilizatory, dodając je do mieszanki w postaci mieszaniny bądź każdy oddzielnie.

Szczególnie korzystne jest stosowanie wypełniaczy olejowych do kauczuku, zawierających jeden lub więcej sensybilizatorów. W takim przypadku odrębne dodawanie sensybilizatora nie jest konieczne. Stosuje się na przykład oleje aromatyczne, zawierające wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, działające jako sensybilizatory. Dlatego korzystnie stosuje się oleje aromatyczne, nie wykazujące całkowitej przepuszczalności światła przy długości fali powyżej 400 milimikronów. Korzystnie, gdy ich przepuszczalność światła wynosi poniżej 95%, a szczególnie korzystnie poniżej 80%, mierzona w świetle o długości fali 400 milimikronów, w roztworze 74 mg oleju w 100 ml n-heksanu w 1 cm kuwecie.

Uważa się, że gdy powierzchnię mieszaniny podaje się naświetlaniu odpowiednim światłem w obecności tlenu i sensybilizatora, ulega ona fotochemicznemu utlenieniu. Powodowane jest ono działaniem pojedynczych atomów tlenu, utworzonych z tripletu tlenowego, powstającego na specyficznym nienasyconym wiązaniu wbudowanym w boczny łańcuch kopolimeru, które nie występuje po wulkanizacji, w przeciwieństwie do samoutleniania, które przebiega według mechanizmu rodnikowego, i nie jest selektywne, jak na przykład utlenianie ozonem i/lub przy pomocy promieniowania ultrafioletowego w obecności tlenu, i ewentualnie w obecności katalizatorów utleniania, przy którym nie daje się uniknąć rozkładu powierzchni polimeru.

Kauczukopodobny kopolimer etylenowy powinien zawierać podwójne wiązania $C=C$ umiejscowione w nieliniowej części polimeru, przy czym atomy węgla tworzące to podwójne wiązanie powinny być połączone albo z dwoma grupami węglowodorowymi, znajdującymi się względem siebie w pozycji cis i nie tworzącymi części tego samego układu cyklicznego, albo korzystnie łączyć się co najmniej z trzema grupami węglowodorowymi.

Jest oczywiste, że co najmniej jedna z grup węglowodorowych związanych z atomami węgla tworzącymi podwójne wiązanie $C=C$ powinna tworzyć połączenie z co najmniej jednym atomem węgla łańcucha polimeru. W takim przypadku uważa się, że grupa węglowodorowa zawiera atom węgla wchodzący w skład liniowej części łańcucha polimeru, tworząc tzw. rozgałęzienie.

W sposobie według wynalazku stosuje się polimery, których atomy węgla, tworzące podwójne wiązania $C=C$ łączą się z dwoma grupami węglowodorowymi znajdującymi się względem siebie w pozycji cis i nie tworzącymi razem części tego samego układu cyklicznego lub korzystnie łączą się z trzema grupami węglowodorowymi. Na przykład kopolimery etylenu, propylenu i dwucyklopentadienu nie spełniają tych warunków i przy zastosowaniu ich w sposobie według wynalazku uzyskuje się tylko niewielką wytrzymałość połączenia. Odnosi się to też do kopolimerów etylenu, propylenu i heksadienu — 1,4, w których ten ostatni występuje w kopolimerze w konfiguracji trans.

Gdy stosuje się polimer zawierający podwójne wiązania $C=C$, przy czym do atomów węgla tworzących te wiązania przyłączone są dwie grupy węglowodorowe, znajdujące się względem siebie w pozycji cis i które razem nie tworzą części tego samego układu cyklicznego, to grupy węglowodorowe mogą być grupami aryłowymi, aryloalkilowymi, alkiloaryłowymi, cykloalkilowymi lub alkilowymi, zawierającymi korzystnie 1—18 atomów węgla, korzystnie 1—8 atomów węgla.

Przykładami polimerów zawierających takie podwójne wiązania $C=C$ są polimery, zawierające w swoim składzie heksadien-1,4, 6-metylopentadien-1,4, 1-winylo-4-(propenylo-1)cykloheksan, 6-fenyloheksadien-1,4, 3-izopropylheksadien-1,4, i 4-(1-butenylo-2)styren. Monomery te muszą znajdować się

w kopolimerze w pozycji cis. Jeśli do atomów węgla, tworzących podwójne wiązanie C=C przyłączone są co najmniej trzy grupy węglowodorowe, co jest korzystne, to grupy te stanowią grupy alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkiloaryłową lub aryloalkilową, zawierające korzystnie 1—18 atomów węgla, szczególnie korzystnie 1—8 atomów węgla. Przykładami polimerów zawierających takie nienasycone wiązania są kopolimery, zawierające następujące monomery:

5-metyloheksadien-1,4, 4-etyloheksadien-1,4, 4-izopropylheksadien-1,4, 4,5-dwumetyloheksadien-1,4, 5-metylooktadien-1,5, 6-metylooktadien-1,5, 6-metyloheptadien-1,5, 5,7-dwumetylooktadien-1,5, 4,5-dwupropyllooktadien-1,4, 5-propylo-6-metyloheptadien-1,5, 6-fenylo-4-propyloheksadien-1,4, 5-etylo-7-metylooktadien-1,6 i 4-(2-buten-2-yl)styren.

Gdy podwójne wiązania C=C znajdują się poza liniową częścią łańcuchów polimeru a do tworzących je atomów węgla przyłączone są trzy lub więcej grupy węglowodorowe, również dwie grupy węglowodorowe, związane z atomami węgla tworzącymi wiązanie C=C w pozycjach bliźniaczych względem tego wiązania lub we wzajemnym sąsiedztwie mogą tworzyć część układu cyklicznego.

Przykładami takich układów cyklicznych są układy cyklooktenu, dwucyklo(2,2,1)-heptenu, dwucyklo(2,2,2)-oktenu, dwucyklopentadienu, czterowodoroidenu, dwucyklo(4,4,0)-dekadienu, dwucyklo(3,2,0)-heptenu i dwucyklo(3,3,0)-oktadienu.

Przykładami polimerów z układami cyklicznymi tego rodzaju są polimery, zawierające następujące monomery; 4-metylocyklooktadien-1,4, 4-metylo-5-propylocyklooktadien-1,4; 5-etylidenonorboren-2; 5-propylidenonorboren-2; 5-butyldenonorboren-2; 5-izopropylidenonorboren-2; ponadto, 2-metylonorborenadien-2,5; 2-propylnorborenadien-2,5; 3-heptylonorborenadien-2,5; 2-etylo-3-propylnorborenadien-2,5 i 2-(1',5'-dwumetyloheksen-4-ylo)norborenadien-2,5; a także 5-izopropylideno-dwucyklo(2,2,2)okten-2; 5-etylidenodwucyklo(2,2,2)okten-2; 5-butyldenodwucyklo(2,2,2)okten-2; 2-etylodwucyklo(2,2,2)oktadien-2,5; 2-metylo-3-etylodwucyklo(2,2,2)oktadien-2,5; 2-heksylodwucyklo(2,2,2)oktadien-2,5 i 2-(1',5'-dwumetyloheksen-4-ylo)(dwucyklo)2,2,2-oktadien-2,5; 5-metylodwucyklopentadien; 4-metylo-5-etylodwucyklopentadien, 5-izopropylodwucyklopentadien; 3-metylo-4,7,8,9-czterowodoroiden; 2-propylo-4,7,8,9-czterowodoroiden; 1-izopropylideno-4,7,8,9-czterowodoroiden; 1-(1'-fenylo)etyliden; 4,7,8,9-czterowodoroiden; 1-izopropylidenodwucyklo(4,4,0)dekadien-2,6; 2-izopropylidenodwucyklo(4,4,0)decen-6; 2-etylidenodwucyklo(4,4,0)-decen-6; 3-etylenodwucyklo(3,2,0)-heptadien-2,6 i 3-metylodwucyklo(3,3,0)-oktadien-2,6.

Ilość polieny, związanego w kopolimerze stosowanym w sposób według wynalazku waha się w szerokich granicach, jednak korzystnie wynosi 0,1—20% wagowych.

Rozumie się samo przez się, że polieny, które podczas kopolimeryzacji nie tworzą wymaganego podwójnego wiązania C=C w bocznych łańcuchach, nie osiągają dobrej wytrzymałości połączenia i że same nienasycone wiązania C=C jako takie nie oddziałują na wytrzymałość połączenia.

Polieny, dające żadaną strukturę, stosuje się korzystnie w ilości powyżej 0,5% wagowych, szczególnie korzystnie powyżej 1% wagowego i poniżej 10% wagowych. Najlepszą kleistość osiąga się przy ilości polieny powyżej 3% wagowych.

Kopolimery etylenowe, stosowane w sposób według wynalazku, wytwarza się zwykle przez polimeryzację mieszaniny lub zawiesiny etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i ewentualnie jednego lub większej ilości polienów, rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym ewentualnie zawierającym w cząsteczce atom chlorowca, przy użyciu katalizatora koordynującego.

Jako katalizator koordynujący stosuje się katalizator utworzony przez połączenie co najmniej jednego związku metalu podgrupy IV do VI włącznie lub VIII układu okresowego pierwiastków, włącznie z torem i uranem, który stanowi tak zwany składnik zawierający ciężki metal, z metalem, stopem, wodorkiem lub związkiem metalu I do III włącznie lub IV grupy głównej układu okresowego pierwiastków, który stanowi tak zwany składnik glinowy, ewentualnie w obecności takich innych substancji, jak niewielka ilość związków z wolną parą elektronów, na przykład wody, alkoholu, tlenu lub zasady Lewisa bądź niewielka ilość wielochlorowcowych związków organicznych.

Korzystnie stosuje się katalizator utworzony przez kombinację związków tytanu i/lub wanadu rozpuszczonych w rozpuszczalniku, na przykład tlenotrójchlorku wanadu i/lub czterochlorku wanadu i/lub czterochlorku tytanu i/lub czteretytanianu alkilu z jednym lub więcej, korzystnie, organicznym związkiem glinu, takim jak trójalkiloglin, dwualkilochlorowcoglin, i/lub jednoalkilochlorowcoglin, dwualkilojednowodoroglin. Korzystnie stosuje się związki alkiloglinowe, w których grupa alkilowa zawiera 2—8, a korzystnie 2—5 atomów węgla.

Bardzo dobre wyniki otrzymuje się z połączeniem tlenotrójchlorku wanadu i chloru dwualkiloglinu, zwłaszcza seskwichloru alkiloglinu. Wzajemny stosunek ilościowy związku glinowego i związku metalu ciężkiego waha się w szerokich granicach i wynosi 2:1—500:1, korzystnie 3:1—25:1. W procesie ciągłym składniki katalizatora wprowadza się do strefy polimeryzacji bezpośrednio w postaci roztworu w rozpuszczalniku.

Kopolimery etylenowe stosowane w sposób według wynalazku są kopolimerami etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów. Jako inny α -alken stosuje się dowolny α -alken ulegający kopolimeryzacji, korzystnie zawierający 3—18 a szczególnie korzystnie 3—4 atomów węgla w cząsteczce. Przykładami takich α -alkenów są butylen, 4-metylopenten-1, heksen, hepten a zwłaszcza propylen. Stosuje się także mieszaniny α -alkenów, takie jak mieszanina propylenu i butylenu. Zawartość etylenu w kopolimerze wynosi 50—80% molowych. Z reguły kopolimery etylenowe o dobrej kleistości zawierają 55—80% molowych etylenu, korzystnie 60—77,5% molowych.

Reakcję kopolimeryzacji prowadzi się zwykle

w temperaturze -40 do $+120^{\circ}\text{C}$, korzystnie -20 do $+80^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem 1 do 50 atmosfer, chociaż stosuje się także ciśnienie wyższe i niższe. Korzystnie, kopolimeryzację prowadzi się w sposób ciągły. Jako rozpuszczalnik stosuje się dowolny ciekły węglowodór, obojętny wobec używanego katalizatora i korzystnie zawierający 4—18 atomów węgla w cząsteczce. Przykładami takich węglowodórów są nasycone węglowodory alifatyczne i cykloalifatyczne, takie jak butan, pentan, cykloheksan, heptan, lub frakcje oleju ziemnego, aromatyczne węglowodory takie jak tuolen i benzen i chlorowcowane węglowodory takie jak czterochloroetylen.

Korzystnie stosuje się takie ciśnienie i temperaturę, aby jeden lub więcej monomerów poddawanych kopolimeryzacji, a zwłaszcza α -alken taki jak propylen, znajdował się w stanie ciekłym i w ilości dostatecznie dużej, aby stanowić jednocześnie rozpuszczalnik, gdyż wówczas nie stosuje się innego rozpuszczalnika.

Na ogół na ciężar cząsteczkowy kopolimerów stosowanych w sposobie według wynalazku można wpływać, stosując w czasie kopolimeryzacji regulatory wzrostu łańcucha, takie jak acetylen, wodor, butadien-1,2, związki alkilocynkowe i chlorowcoalkilowe.

Korzystnie jako regulator wzrostu łańcucha stosuje się wodor. Ciężar cząsteczkowy kopolimeru, stosowanego w sposobie według wynalazku wynosi zwykle $5 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^6$. Jako ciężar cząsteczkowy rozumie się tu średni ciężar cząsteczkowy oznaczany metodą rozpraszania światła po usunięciu ewentualnie powstałego żelu. Najlepszą kleistość osiąga się dla polimerów o ciężarze cząsteczkowym 10^5 — 10^6 .

Niezwulkanizowane mieszaniny kauczukopodobnego kopolimeru, żywicy nadającej kleistość i, ewentualnie innych dodatków powinny odznaczać się wytrzymałością na rozciąganie 1,5—50 kg/cm², korzystnie 2—30 kg/cm², a szczególnie korzystnie 3—25 kg/cm². Optymalną kleistość osiąga się przy wytrzymałości na rozciąganie poniżej 15 kg/cm².

Aby sporządzać mieszaniny o odpowiedniej wytrzymałości na rozciąganie należy stosować kopolimery, które w stanie niezwulkanizowanym posiadają odpowiednią wytrzymałość, tzw. wytrzymałość w stanie surowym.

Ze względu na wymagane, między innymi, odpowiednie wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość kopolimeru w stanie surowym nie może być zbyt wysoka. Korzystna wytrzymałość na rozciąganie wynosi 3—50 kg/cm², szczególnie korzystnie 5—35 kg/cm².

Kauczukopodobne kopolimery o wytrzymałości na rozciąganie wynoszącej 3—50 kg/cm² zawierają na ogół 50—80% molowych etylenu. Przy wyższej zawartości etylenu wytrzymałość kopolimeru na rozciąganie bardzo silnie wzrasta. Zawartość etylenu w kopolimerach o szczególnie korzystnej wytrzymałości na rozciąganie wynoszącej 5—34 kg/cm² wynosi zwykle 60—77,5% molowych.

Na ogół, gdy kopolimer miesza się z żywicą zwiększającą kleistość i innymi dodatkami, jego

wytrzymałość na rozciąganie maleje. Jeśli jednak stosować niezbyt duże ilości tak zwanych wzmacniających napełniaczy, takich jak sadza, wytrzymałość na rozciąganie pozostaje na tym samym poziomie lub nawet wzrasta. Dlatego gdy stosuje się oleje wypełniające, korzystnie do mieszaniny wprowadza się także odpowiednio dobraną ilość wzmacniającego napełniacza, takiego jak sadza, aby zapewnić uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości mieszaniny na rozciąganie. W ten sposób możliwe jest wprowadzenie do mieszaniny znacznej ilości dodatków, na przykład 200 części na 100 części kauczukopodobnego kopolimeru, podczas gdy wytrzymałość mieszaniny w stanie niezwulkanizowanym pozostaje na poziomie 2 kg/cm².

Przy pomocy prostych prób można ustalić ilość dodatków, które można wprowadzać, zachowując wymaganą wytrzymałość mieszaniny na rozciąganie. Często na osiąganą wytrzymałość na rozciąganie wpływa temperatura przerobu. Przerób w temperaturze powyżej 100°C może powodować obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Jeśli chodzi o ilość wprowadzanych dodatków, to musi ona spełniać także wymóg, aby wydłużenie mieszaniny przy zerwaniu wynosiło ponad 500%, korzystnie ponad 1700%, co omówiono dalej. Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu oznacza się według NEN 5602 (metoda pierścienia) przy szybkości rozciągania 10 cm/mm i w temperaturze 23°C . Grubość próbki pierścieniowej wynosi 2 mm.

Mieszaniny kauczukopodobnych kopolimerów, żywicy zwiększających kleistość i napełniaczy, stosowane w sposobie według wynalazku powinny odznaczać się wydłużeniem przy zerwaniu co najmniej 500%, korzystnie co najmniej 800%, a szczególnie korzystnie 1700%. Do sporządzania takich mieszanin należy oczywiście stosować kopolimery, które w stanie rozcieńczonym mają określone wydłużenie przy zerwaniu, na przykład powyżej 625%, korzystnie powyżej 1000%. Najkorzystniejsze są kopolimery, o wydłużeniu przy zerwaniu wynoszącym 1700%.

Kopolimery o tak wysokim wydłużeniu przy zerwaniu wytwarza się w znany sposób, zapewniając wystarczająco wysoką zawartość etylenu, która zwykle powinna przekraczać 60% molowych korzystnie 65% molowych. Jeśli sporządzony kopolimer zawierający na przykład 66% molowych etylenu ma zbyt niskie wydłużenie przy zerwaniu, można je podwyższyć dożądanego poziomu, podwyższając zawartość etylenu w kopolimerze.

Na ogół nie stosuje się kopolimeru o zawartości etylenu powyżej 85% molowych, ponieważ przy bardzo wysokiej zawartości etylenu wydłużenie kopolimeru przy zerwaniu ponownie znacznie się obniża, nawet poniżej 625%. Dlatego korzystnie stosuje się kopolimery o zawartości etylenu poniżej 80% molowych, szczególnie korzystnie poniżej 77,5% molowych.

Ponieważ przy zwiększeniu zawartości napełniacza wydłużenie przy zerwaniu mieszanin kauczukopodobnych kopolimeru i napełniaczy z reguły obniża się, należy być bardzo ostrożnym, aby do mieszaniny nie wprowadzić zbyt wielkiej ilości napełniaczy. Istnieją jednak kopolimery, które za-

chowują wysokie wydłużenie nawet ze znaczną ilością napelniaaczy. Na ogół kopolimery te odznaczają się wysoką zawartością etylenu. W przypadku tych kopolimerów nawet po dodaniu niewielkiej ilości napelniaaczy może wystąpić zjawisko wzrostu wydłużenia przy zerwaniu.

Może także wystąpić zjawisko silnego obniżenia wydłużenia przy zerwaniu kopolimeru o wysokiej zawartości etylenu po dodaniu napelniaaczy, o ile dodawanie napelniaaczy ma miejsce w niskiej temperaturze, na przykład poniżej 100°C. Uda się jednak tego uniknąć przez zwiększenie temperatury mieszania.

Na podstawie tych wskazówek, z łatwością można określić przy pomocy kilku prostych prób, które mieszaniny nadają się do stosowania w sposobie według wynalazku.

Kauczukopodobne kopolimery etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów korzystnie wykazują na termogramie, sporządzonym metodą kalorymetrii różnicowej z rejestracją wyniku pomiaru (d.s.c.) przy szybkości chłodzenia 8°C/minutę, na którym ciepło krystalizacji jest wykreślone jako funkcja temperatury, maksimum w temperaturze -7 do +11°C.

Szczególnie pożądane jest, gdy kauczukopodobny kopolimer wytwarza się przy użyciu katalizatora, składającego się z tlenotrójchlorku wanadu i seskwichlorku alikloglinu. Wysoką kleistość otrzymuje się także w przypadku zastosowania innych kombinacji katalizatorów, o ile termogram sporządzony metodą dsc ma wierzchołek leżący w temperaturze -7—+11°C. Odpowiednią kleistość można również uzyskać, gdy wierzchołek na termogramie sporządzonym metodą dsc leży poza podanym zakresem temperatury, o ile oczywiście spełnione są wymagania dotyczące wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na rozciąganie.

Występowanie na termogramie, sporządzonym metodą kalorymetrii różnicowej z rejestracją wyników pomiaru (krzywa dsc), wierzchołka wynikającego z występowania w określonej temperaturze efektu cieplnego wskazuje, że w temperaturze badania materiału następuje zmiana fazy. Jeśli na przykład rejestrowanie krzywych dsc dla kauczukopodobnych kopolimerów rozpoczyna się z ogrzaniem próbek, które chłodzi się podczas rejestracji krzywych, wierzchołki na krzywych dsc wskazują na przejście z fazy stopionej w fazę krystaliczną i tym samym na obecność w badanych kopolimerach etylenowych krystalitów.

Badanie kauczukopodobnych kopolimerów etylenowych metodą dyfrakcji promieni rentgena wskazuje, że krystality występujące w kopolimerach etylenowo-propylenowych zbudowane są z sekwencji etylenu. Nie obserwuje się odbić od polipropylenu.

Temperatura, w której dla kauczukopodobnych kopolimerów etylenowych na krzywej dsc pojawia się wierzchołek, zależy od długości sekwencji etylenowych i rozkładu ich długości. Ponieważ mieszaniny kopolimerów etylenowych i środków zwiększających kleistość dają bardzo wysoką wytrzymałość połączenia, gdy zawierają kopolimer etylenowy, który na krzywej dsc, uzyskanej przy

szybkości chłodzenia 8°C/minutę wykazuje obecność wierzchołka z maksimum w temperaturze -7—+11°C, korzystnie -3—+8°C a szczególnie korzystnie 0—+6°C, sądzi się, że występowanie kleistości związane jest z występowaniem w kopolimerach etylenowych sekwencji etylenowych o bardzo specyficznej długości.

Przypuszcza się, że omówione tu kopolimery etylenowe, które zachowują się analogicznie do kopolimerów etylenowych o wystarczającej liczbie sekwencji etylenowych w liniowej części cząsteczki, zawierających 7—9 atomów węgla, dają na krzywych dsc wierzchołek z maksimum w temperaturze -7—+11°C.

Długość sekwencji etylenowych, występujących w kopolimerach etylenowych zależy między innymi od stężenia komonomerów włączonych do kopolimeru i od sposobu, w jaki zostają one wbudowane w cząsteczkę polimeru.

Wiadomo na przykład że istnieją wielkie różnice w kinetyce kopolimeryzacji etylenu i propylenu z różnymi znanymi polienami, takimi jak heksadien-1,4 i dwucyklopentadien. Rozkład komonomerów w kopolimerze etylenowym jest różny, w zależności od rodzaju układu katalitycznego, stosowanego do wytwarzania kopolimeru.

Na przykład w przypadku wbudowywania tych samych komonomerów zmiana samego tylko układu katalitycznego może powodować znaczne różnice w temperaturze topnienia krystalitów znajdujących się w kopolimerze. Na temperaturę topnienia krystalitów wywierają wpływ również dodatki katalizujące, takie jak zasady Lewisa i chlorowcowane związki aktywujące. Ponadto o długości sekwencji etylenowych i rozkładzie ich długości w kopolimerze etylenowym decydują warunki kopolimeryzacji, takie jak ciśnienie, temperatura, czas kopolimeryzacji, rozpuszczalnik i intensywność mieszania. Dlatego jasne jest, że w przypadku określonego układu katalitycznego tylko bardzo szczególne połączenie warunków kopolimeryzacji z rodzajem kopolimeryzowanego komonomeru daje kopolimery etylenowe, wykazujące na termogramie dsc wierzchołek z maksimum w temperaturze -7—+11°C, które stosuje się do wytwarzania mieszanin ze środkiem nadającym kleistość o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie.

Z tego co powiedziano poprzednio wynika jasno, że sposób wytwarzania kopolimerów etylenowych, stosowanych w sposobie według wynalazku nie może być scharakteryzowany jedynie na podstawie wprowadzanego komonomeru i stosowanego układu katalitycznego, ponieważ oprócz tych czynników o długości sekwencji etylenowych, występujących w kopolimerze decydują także warunki kopolimeryzacji. Wydaje się również niemożliwe uzyskanie ogólnej zależności różnych znaczących parametrów polimeryzacji i miejsca występowania na krzywych dsc wierzchołka krystalizacji, a tym samym długości sekwencji etylenowych. Dlatego dalej opisano ogólną metodę postępowania, za pomocą której można wytwarzać kopolimery etylenowe o wierzchołku krystalizacyjnym posiadającym maksimum leżące w żądanej temperaturze.

Sposób wytwarzania kopolimerów etylenowych dla każdej kombinacji układu katalitycznego i warunków polimeryzacji określa się następująco. Prowadzi się serię prób, stosując określony układ katalityczny i wybrane warunki polimeryzacji przy których w mieszaninie monomerów poddawanej polimeryzacji zmienia się tylko stężenie komonomerów, na przykład α -alkenu. Następnie rejestruje się krzywe dsc tak otrzymanych kopolimerów.

Ze względu na zmianę stężenia tylko jednego z komonomerów, zmienia się długość sekwencji etylenowych i tym samym temperatura, w której na krzywych występuje maksimum odpowiadające wierzchołkowi krystalizacji. Następnie określa się zawartość komonomeru, wbudowanego w otrzymany kopolimer, po czym sporządza się wykres zależności temperatury, w której na krzywej dsc występuje maksimum wierzchołka krystalizacji od zawartości kopolimeru, wbudowanego w polimer etylenowy. W ten sposób otrzymuje się zależność temperatury, w której w kopolimerze etylenowym następuje krystalizacja krystalitów od zawartości wbudowanego komonomeru. Zakłada się, że przy wbudowaniu 100% etylenu krystalizacja następuje w temperaturze około 180°C (temperatura krystalizacji polietylenu). Funkcja tak otrzymanej zależności jest funkcją ciągłą.

W praktyce zakłada się, że w badanym zakresie jest to zależność liniowa. Z zależności tej określa się, przy jakim stężeniu wbudowywanego komonomeru przy wybranym układzie katalitycznym otrzymuje się kauczukopodobne kopolimery, dające na krzywej dsc wierzchołek krystalizacji w żądanym zakresie temperatury. Sposób ten stosuje się w odniesieniu do dowolnego układu katalitycznego i dowolnej kombinacji warunków polimeryzacji.

Mieszaniny, wytwarzane sposobem według wynalazku powinny zawierać jedną lub więcej żywicę zwiększającą kleistość, tzw. środek zwiększający kleistość. Jako środek zwiększający kleistość w mieszaninach wytwarzanych sposobem według wynalazku stosuje się dowolny związek, który dodany do kopolimeru etylenowego zwiększa wytrzymałość połączeń tego kopolimeru. Do tego celu nadają się dobrze organiczne żywice pierścieniowe, zawierające co najmniej jedną polarną grupę funkcyjną i których ciężar cząsteczkowy wynosi co najmniej 200. Są to na przykład żywice izoprenowe, terpenowe, fenolowo-aldehydowe, fenolowo-acetylenowe i alkiłowane żywice fenolowe.

Przykładowymi dobrymi środkami zwiększającymi kleistość są terpeny, pochodne kwasu abietynowego, pimarowego, produkcji reakcji izoprenu z piperylenem, butadienem, dwucyklopentadienem lub ich mieszaninami, wytwarza w syntezie Dielsa-Adlera. Korzystnie stosuje się także alkiłowane żywice fenolowe, na przykład żywice znane pod nazwą handlową Amberol ST-140F, Durez 19900 i Resin 7521. Te środki zwiększające kleistość, które są szczególnie korzystne w sposobie według wynalazku, należą do grupy produktów kondensacji formaldehydu z alkiłofenolem o ciężarze cząsteczkowym 200—3000, korzystnie 300—2000 i w których grupa alkiłowa zawiera 1—30, a korzystnie 8—12 atomów węgla. Korzystnie, gdy grupy alki-

lowe są silnie rozgałęzione. Przykładami odpowiednich grup alkiłowych są: grupa 1,1,3,3-czterometylobutyłowa, 1,3,5-trójmetyloheksylova i 1,3,5,7-czterometylooktyłowa. Stosuje się również żywice modyfikowane, na przykład produkty kondensacji alkiłofenolu z SCL_2 lub S_2Cl_2 , a także mieszaniny środków zwiększających kleistość.

W mieszaninach, wytwarzanych sposobem według wynalazku, środek zwiększający kleistość można stosować w ilości 1—25% wagowych w przeliczeniu na kopolimer etylenowy, chociaż, korzystnie, stosuje się tylko na przykład 2—10% wagowych a więc stosunkowo małe ilości w porównaniu ze znanym stanem techniki.

Mieszaniny, wytwarzane sposobem według wynalazku mogą także zawierać jeden lub więcej środków wulkanizujących. Zazwyczaj stosuje się takie środki wulkanizujące, jak siarka i nadtlarki. Ilość środka wulkanizującego, wprowadzanego do mieszaniny może wahać się w szerokich granicach. Zwykle stosuje się je w ilości 0,5—5% wagowych w przeliczeniu na ilość wprowadzanego do mieszaniny kopolimeru etylenowego, korzystnie 0,5—2% wagowych. Mieszaniny według wynalazku oprócz środków wulkanizujących mogą również zawierać jeden lub więcej przyspieszaczy wulkanizacji, takich jak dwuetylokarbaminian cynku, dwusiarczek czterometylotiuramu, 2-merkaptobenzotiazol i aktywatory, takie jak glikol dwuetylenowy. Kauczukopodobne kopolimery etylenowe wulkanizuje się w znany sposób.

Mieszaniny wytwarzane sposobem według wynalazku mogą zawierać również zazwyczaj stosowane napełniacze i pigmenty. Przykładowymi napełniaczami i pigmentami są sadza, dokładnie rozdrobiona krzemionka, kreda, strącana, strącany krzemian glinu, krzemian magnezu, dwutlenek tytanu i kaolin. Substancje te z reguły dodaje się w ilości 10—500% wagowych, korzystnie w ilości 25—250% wagowych w przeliczeniu na ilość wprowadzanego do mieszaniny kopolimeru etylenowego.

Mieszaniny wytwarzane sposobem według wynalazku mogą również zawierać oleje. Oleje te mogą mieć charakter naftenowy, parafinowy jak również aromatyczny. Korzystnie stosuje się oleje aromatyczne, ponieważ stosując je osiąga się największą wytrzymałość połączenia. Zawartość w nich związków aromatycznych korzystnie przekracza 40%. Szczególnie korzystnie stosuje się oleje, które w roztworze heksanowym o stężeniu 0,74 g/litr wykazują wobec światła o długości fali 400 milimikronów przezroczystość poniżej 70%. Zwykle oleje wprowadza się do mieszanin, wytwarzanych sposobem według wynalazku w ilości 5—200% wagowych w przeliczeniu na ilość kauczukopodobnych polimeru, znajdującego się w mieszaninie, korzystnie w ilości 10—100% wagowych.

Kleistość, o której mowa w opisie, mierzy się kleistościomierzem, produkcji DSM, opisanym w publikacji SGF Publ. No. 35 „News on EPDM and general information of rubber technology”. W skrócie, sposób ten jest następujący. Za pomocą małej wylączarki tłokowej z elektrycznie ogrzewanym cylindrem (100°C) sporządza się paski

o określonym kształcie. Paski te wystawia się na działanie światła o długości fali 200–800 nanometrów, a następnie owija dokładnie folią aluminiową, tak aby podczas dalszego przechowywania w temperaturze pokojowej i w przestrzeni pozbawionej pyłów nie oddziaływało na nie światło. Jeśli paski nie są zawinięte w folię, zostają one dodatkowo naświetlone w czasie przechowywania, co powoduje ryzyko silnego obniżenia lub nawet zaniku kleistości. Następnie pasek owija się dookoła cylindra, pokrytego wcześniej taśmą klejącą o warstwie pokrytej klejem na zewnątrz, po czym na pierwszy pasek nawija się drugi pasek, dociskając go do powierzchni pierwszego. Cylinder i nałożone na niego paski obracają się ze stałą prędkością obwodową 170 mm/minutę i są dociskane do siebie przez swobodnie obracający się cylinder przy stałym obciążeniu 1500 g podczas jednego pełnego obrotu. Po jednokrotnym docięnięciu nawojów do wewnętrznej obwodnicy pierwszego cylindra usuwa się cylinder dociskający. Nawój drugiego paska utrzymuje się jedynie dzięki kleistości. Szerokość zetknięcia powierzchni pierwszego i drugiego nawoju wynosi do 5 mm. Po nawinięciu i docięnięciu drugiego nawoju jego koniec łączy się z urządzeniem rozciągającym i mierzy siłę, potrzebną do odwinienia, w temperaturze pokojowej, drugiego paska z paska pierwszego.

W celu uniknięcia rozciągania niezwulkanizowanego drugiego paska, połączonych z urządzeniem rozciągającym, drugi nawój i urządzenie zaciskowe zaopatrzone są w taśmę klejącą, której część pokryta klejem przylega do powierzchni mieszaniny kauczukowej. Prędkość odwijania wynosi 1 cm/minutę. Do oznaczania kleistości taśmę odwija się na długości około 125 mm.

Krzywe dsc, wymienione w opisie, rejestruje się za pomocą kalorymetru różnicowego z rejestracją pomiaru produkowanego przez firmę Perkin Elmer pod nazwą handlową Perkin Elmer DSC 1 B, stosując próbki kopolimeru etylenowego o ciężarze 24 mg, które przed pomiarem ogrzewa się do temperatury 100°C. Termogram dsc krystalizacji rejestruje się przy szybkości chłodzenia 8°C/minutę.

Przed przeprowadzeniem pomiarów, omówionych w opisie, skalę termometru i różnicowy kalorymetr z rejestracją wyników pomiaru kalibruje się za pomocą następujących substancji wzorcowych: n-oktanu, norbornadienu, n-pentadekanu, p-ksyleno, n-heksadekanu, n-eikozanu, n-tetrakozanu, czterostearynianu pentaerytrytu, n-oktapentakozitanu i indu. Temperatury topnienia oznaczone przy ogrzewaniu tych związków z szybkością 8°C/minutę uważa się za równe temperaturom równowagowym.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Szereg kopolimerów etylenopropylenowych przygotowano w heksanie jako rozpuszczalniku, stosując katalizator utworzony przez połączenie trójkloru wanadyli i etyleno-seskwichloru glinowego (SEAC) utrzymując w czasie polimeryzacji stałe ciśnienie 2 atm i temperaturę w granicach 36–42°C. Katalizator wprowadzano w sposób ciągły z taką szybkością, by stężenie

chlorku wanadyli i SEAC wynosiło odpowiednio 0,125 i 1,25 mmola/litr.

Propylen i etylen wprowadzano w postaci mieszaniny, w której stosunek objętościowy obu składników zmieniał się od 0,71 do 1,05 w kolejnych próbach. Zachowywano średni czas reakcji 15 minut, po czym roztwór traktowano gorącą wodą co powodowało wytrącanie się kopolimeru. Wyniki tych prób podano w tablicy 1.

Tablica 1

Nr próby	Zawartość propylenu % wagowy	Wierzchołek krzywej DSC	Wytrzymałość świeżej próbki kg/cm ²	Kleistość g/5 mm
1	32	+13°C	22	60
2	33	+ 7°C	18	120
3	36	+ 1°C	4,5	1100
4	36	– 2°C	>2,5	700
5	37	– 4°C	>3	600

Kleistość otrzymanych kopolimerów określano dla mieszanek gumowych przygotowanych według poniższej receptury:

polimer	100 części wagowych
tlenek cynku	5
kwas stearynowy	1
Sadza FEF	50
Sundex 790 *)	40
dwutiokarbaminian cyn-	2
kowiedwubutyłowy	
2-merkaptobenzotiazol	0,5
dwusiarczek czteromety-	0,5
lotiuranu	
siarka	1,5
Amberol ST 140 F **)	5

*) Olej aromatyczny firmy Sun Oil o gęstości 0,979, o zawartości związków aromatycznych 68,4% wagowych i punkcie anilinowym 46,2°C. Olej ten zawiera szereg frakcji, które częściowo składają się z wielopierścieniowych związków aromatycznych, bardzo silnie światłoczułych.

**) Żywica o dużej kleistości otrzymywana w wyniku reakcji polikondensacji rozgałęzionego oktylofenolu i formaldehydu.

Z tak przygotowanej mieszanki kształtowano taśmy, które następnie naświetlano za pomocą dwóch 20 W lamp o białej fluorescencji (typ W-33) z odległości 10 cm przez 4 godziny. Maksymalne natężenie tego źródła światła wynosiło 205 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ na nanometr przy długości światła 580 nm i 64 μW przy 480 nm. Wartość energii promieniowania ultrafioletowego o długości fal zawartych w granicach 200–400 nm stanowiła $1/16$ części energii promienia światła o długości fal zawartych w granicach 200–600 nm. Wartość energii promieniowania dostarczonej przez światło nadfioletowe o długości fal zawartych w granicach 325–400 nm stanowiła $1/14$ część energii światła o długości fal zawartych w granicach 325–600 nm. Po napromieniowaniu przeprowadzono pomiary kleistości w sposób uprzednio opisany. Wyniki podano również w tablicy 1.

Z danych tych wynika, że otrzymane kopolimery wykazują nieznaczną kleistość co można tłumaczyć brakiem podwójnych wiązań C=C w tych kopolimerach.

Przykład II. Według receptury podanej w przykładzie I przyrządzono mieszanki stosując kopolimery etylenowe, propylenowe i 5-etylidenonor-

niu utworzonych taśm za pomocą lamp fluorescencyjnych (typ W 33) o mocy 20 W w sposób opisany w przykładzie I zmierzono wartość kleistości, która wynosiła 400 g/5 mm. Wynik ten wyraźnie wskazuje, że kopolimery zawierające dwucyklopentadien jako trzeci monomer wykazują niskie wartości kleistości.

Tablica 2

Wierzchołek krzywej DSC temperatura	Kleistość g/5 mm	Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	Maksymalne wydłużenie przy rozerwaniu %	Maksymalna wytrzymałość na rozciąganie mieszaniny kg/cm ²	Wydłużenie przy rozerwaniu mieszaniny %
-18°C	250	>6,0	>1700	1,6	210
-16°C	220	1,8	430	1,4	120
-9°C	70	13,1	1340	—	—
-1°C	600	>3,5	>1400	—	—
+1°C	700	>19	>1700	3,0	1230
+2°C	890	>16,8	>1700	3,0	1160
+5°C	1175	35	1460	>6,4	>1700
+19°C	150	81	730	105	1040

bornenowe-2 o różnych wartościach temperatury wierzchołka krzywej dsc. Po czym sporządzono z nich taśmy, które następnie starannie zabezpieczono przed działaniem światła na okres 24 godzin i przeprowadzono pomiary kleistości.

Wyniki tych pomiarów oraz właściwości mechaniczne taśm podano w tablicy 2.

Z danych tych wynika, że najwyższą siłę wiążącą posiadają mieszaniny, dla których wierzchołek krzywej dsc zawiera się w granicach temperatury -7 do +11°C zwłaszcza -3 do +8°C w przypadku starannego zabezpieczenia mieszaniny przed działaniem światła. Najwyższy stopień kleistości osiąga się przy wartości wydłużenia przy zerwaniu powyżej 1700%. Przy wartości wytrzymałości na rozciąganie powyżej 50 kg/cm² uzyskiwano niskie wartości kleistości.

Przykład III. Przygotowano kopolimer etylenu, propylenu i dwucyklopentadienu według sposobu podanego w przykładzie I, utrzymując temperaturę 35°C oraz stosunek objętościowy propylenu i etylenu równy 1,05. Stężenie dwucyklopentadienu w reaktorze wynosiło 22 mmoli/litr.

Otrzymany polimer i mieszanina posiadały następujące właściwości:

Zawartość propylenu	34% wagowych
Zawartość dwucyklopentadienu	5,8% wagowych
Wytrzymałość świeżej próbki	29 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	840%
Temperatura wierzchołka krzywej dsc	+3°C
Wytrzymałość na rozciąganie (mieszanina)	4,5 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu (mieszanina)	1350%

Po przygotowaniu mieszanki gumowej zgodnie z przepisem podanym w przykładzie I i naświetle-

Przykład IV. Stosując kopolimer etyleno-propyleno-5-etylidenonorbornenowy-2 otrzymany w sposób podany w przykładzie I o temperaturze wierzchołka krzywej dsc +5°C i zawartości propylenu równej 28% wagowych oraz zawartości trzeciego monomeru równej 9% wagowych przygotowano następujące mieszanki gumowe:

A. Kompozycję niezawierającą żywicy zwiększającej kleistość, którą poddawano naświetlaniu w sposób opisany w przykładzie I.

B. Cztery mieszanki, które poddawano naświetlaniu w różny sposób

B 1. za pomocą dwóch lamp fluorescencyjnych 20 W (W-33 światło białe) z odległości 10 cm,

B 2. za pomocą dwóch lamp fluorescencyjnych 20 W (G-17 światło zielone) z odległości 10 cm,

B 3. za pomocą dwóch lamp fluorescencyjnych 20 W (R 15 światło czerwone) z odległości 10 cm,

B. 4. nie naświetlano lecz starannie zabezpieczono przed wpływem światła.

Określono następujące właściwości materiału przed wulkanizacją:

Wytrzymałość na rozciąganie (polimer) 35 kg/cm²

Wydłużenie przy rozerwaniu 1460%

Wytrzymałość na rozciąganie (mieszanina) >6,4 kg/cm²

Wydłużenie przy rozerwaniu (mieszanina) >1700%

Zmierzone wartości kleistości (w g/5 mm) podano w tablicy 3. Dane te wskazują, że w celu osiągnięcia wysokiej wartości kleistości niezbędne jest zastosowanie dodatku żywicy zwiększającej kleistość oraz naświetlania.

Z danych tych wynika również, że ograniczone niewielkie wartości kleistości otrzymuje się w przypadku naświetlania czerwonym światłem fluorescencyjnym (o długości fali powyżej 600 nm). Takie same wartości kleistości uzyskuje się w przypadku

Tablica 3

Czas naświetlania godzin	A bez środka nadającego kleistość	B 1 światło białe	B 2 światło zielone	B 3 światło czerwone	B 4 naświetlanie
1/2	—	2 800	—	—	—
1	—	8 000	1 200	800	—
2	260	16 000	10 000	1 000	600
4	260	15 400	15 600	1 100	600
5	—	—	—	—	600
6	—	15 800	16 100	—	—
16	—	—	—	1 400	—
18	160	16 800	15 200	—	700
24	—	0	12 000	—	—
30	—	0	0	—	—

naświetleń białym i zielonym światłem fluorescencyjnym, jednakże stosując światło białe, efekty uzyskuje się nieco szybciej.

Przykład V. Zgodnie ze sposobem podanym w przykładzie I przygotowano szereg mieszanek, stosując różne kopolimery etyleno-propyleno-5-etylidenonorborenowe-2, które poddawano naświetlaniu za pomocą 4 lamp fluorescencyjnych 40 W (W-33) z odległości 1 m przez okres 6 godzin.

Otrzymane wyniki oznaczeń dla tak naświetlonych próbek podano w tablicy 4.

Stosując filtry uzyskano w jednym przypadku odcięcie dopływu światła o długości fal poniżej 325 nm, w drugim zaś poniżej 395 nm.

Wyniki pomiarów wartości kleistości zawarte w tablicy 5 wskazują, że korzystne jest zmniejszenie światła nadfioletowego, chociaż pewna jego ilość nie powoduje zbyt silnych skutków niekorzystnych.

Przykład VII. Do naświetlania mieszanek przygotowanej tak jak podano w przykładzie VI jako źródło światła stosowano lampę jodowo-rtę-

Tablica 4

Wierzchołek krzywej DSC temperatura °C	Kleistość g/5 mm	Wytrzymałość na rozciąganie polimeru kg/cm ²	Wydłużenie przy rozerwaniu polimeru %	Wytrzymałość na rozciąganie mieszanek kg/cm ²	Wydłużenie przy rozerwaniu mieszanek %
-37°C	520	2,1	570	1,3	350
-18°C	520	>6,9	>1700	1,6	210
+ 2°C	4400	>16,8	>1700	3,0	1160
+ 5°C	8500	35	1460	>6,4	>1700
+19°C	480	81	730	105	1040

Z powyższych danych wynika, że można oczekiwać wysokich wartości kleistości jeżeli mieszanek wykazuje zadowalające właściwości mechaniczne a wierzchołek krzywej DSC zawiera się w granicach temperatury -7 — +11°C.

Przykład VI. Z kopolimeru takiego jak podano w przykładzie IV przygotowano mieszanek w sposób podany w przykładzie I. Naświetlanie prowadzono za pomocą lampy rtęciowej SP 500 o maksymalnej energii wyższej niż 5000 μW/cm² na nanometr przy długości fali 435 nm. Energia niesiona przez światło o długości fali zawartej w granicach 325—400 nm, stanowiła 20% energii całkowitej dostarczanej przez światło o długości fali zawartej w granicach 325-600 nm, zaś energia światła o długości fali zawartej w granicach 200—400 nm stanowiła 30% ogólnej ilości energii dostarczanej przez światło o długości fali 200—600 nm.

ciową (HPI/T 375 W). Energia maksymalna światła wynosiła 8600 μW/cm² na milimikron przy długości fali 540 nm i odległości 15 cm.

Tablica 5

Czas naświetlania w minutach	Światło o λ > 325 nm	Światło o λ > 395 nm
0	440 g/5 mm	440 g/5 mm
1	640	1 000
5	800	6 400
10	7 000	14 800
20	11 000	13 900
30	9 600	—
60	10 800	—
120	12 200	—

Energia niesiona przez światło o długości fali zawartych w granicach 200–400 nm stanowiła $\frac{1}{25}$ część, zaś niesiona przez światło o długości fal zawartych w granicach 325–400 nm — $\frac{1}{30}$ część całkowitej ilości energii dostarczonej przez światło o długości fali zawartych w granicach 200–600 i 325–600 odpowiednio. Wyniki podano w tablicy 6 (pomiaru wartości kleistości).

Tablica 6

Czas naświetlania w sekundach	Kleistość g/5 mm
0	800
60	2 000
1,5 × 60	5 400
2 × 60	13 600
5 × 60	13 600
10 × 60	10 000
20 × 60	10 400

Przykład VIII. W celu dokonania oceny wartości kleistości materiałów otrzymanych sposobem według wynalazku porównano je z wartościami uzyskanymi dla kauczuku naturalnego (znanego od dawna z korzystnych wartości kleistości) i SBR z dodatkiem stosowanego zazwyczaj środka zwiększającego kleistość — Koresin. Przygotowano dwie mieszanki o składzie:

Kauczuk naturalny (arkusz I)	100	—
SBR 1500	—	100
Sól cynkowa pięciochloro- tiofenolu (Rhenacit)	0,15	—
Tlenek cynku	3	3
Kwas stearynowy	2	2
fenylo-β-naftyloamina (PBN)	1	1
Sadza FEF	50	50
Sundex 790	15	15
Produkt kondensacji acetylenu i IIIrzęd. butylofenolu (Ko- resin)	—	5
Wulkanizowany produkt kon- wersji merkaptobenzotiazolu i cykloheksyloaminy	1,0	1,2
Siarka	2	1,75

Kleistość w przypadku kauczuku naturalnego wynosiła 2600–4600 g/5 mm, w zależności od stopnia rozkładu na rolkach, w przypadku SBR zaś 600 g/5 mm.

Przykład IX. Przygotowano dwie mieszanki w sposób opisany w przykładzie IV i poddano je próbom w celu ustalenia wpływu temperatury na kleistość. Obie mieszanki naświetlano w sposób opisany w przykładzie I, przy czym jedną taśmę utrzymywano w temperaturze 20°C zaś drugą w temperaturze 80°C.

Wyniki podano w tablicy 7. Dane wykazują, że w podwyższonej temperaturze wyższe wartości kleistości otrzymuje się szybciej.

Tablica 7

Czas naświetlania w godzinach	Kleistość w g/5 mm	
	20°C	80°C
0,5	2 000	3 000
1	6 000	12 800
1,5	12 400	14 000
2	18 800	16 400

Przykład X. Badano wpływ czasu przechowywania na wartość kleistości dla mieszaniny otrzymanej według przykładu IV B1, naświetlanej przez 4 godziny, którą następnie starannie chroniono przed wpływem światła, mierząc kleistość w ustalonych odstępach czasu. Uzyskane wartości podano w tablicy 8.

Tablica 8

Czas przechowywania w tygodniach	Kleistość g/5 mm
0	15 200
2	14 800
3,5	15 200
5	13 000
9	13 500

Dane te wykazują, że siła wiążąca takiej mieszanki pozostaje niemal stała w czasie.

Przykład XI. Zgodnie z przepisem podanym w przykładzie I przygotowano mieszankę na bazie kopolimeru etylenopropylenoetylidononbornonowego, otrzymanego w sposób analogiczny jak w przykładzie IV. Następnie taśmy sporządzone z tej mieszaniny zanurzono w roztworze $1,5 \times 10^{-4}$ mola tetrafenyloporfizyny w 1 l dwuchlorometanu. Absorpcja po zanurzeniu wynosiła 300 mg roztworu to jest $0,5 \cdot 10^{-7}$ mola/30 cm².

Przygotowano również taśmy z materiału, który zawierał czterofenyloporfizynę jako składnik wprowadzony do mieszaniny wraz z olejem. Na każde 100 g kauczuku dodawano $2 \cdot 10^{-4}$ lub $4 \cdot 10^{-4}$ mola sensybilizatora.

Naświetlano tak jak w przykładzie I. Wyniki pomiarów kleistości podano w tablicy 9.

Dane powyższe wskazują, że dodatek sensybilizatora skraca czas naświetlania niezbędny dla uzyskania korzystnych wartości kleistości.

Przykład XII. Powtórzono doświadczenia z przykładu XI z tym, że jako źródło światła do naświetlań stosowano lampę jodo-rtęciową (HPI/T 375 W). Źródło to wykazywało maksymalne natężenie 8600 μW/cm² na nanometr przy 540 nm. Energia niesiona przez światło ultrafioletowe o długości fali 200–400 nm, stanowiła $\frac{1}{25}$ całkowitej energii światła o długości fal zawartych w granicach 200–600 nm, zaś energia dostarczona przez światło ultrafioletowe o długości fali 325–400 nm stanowiła $\frac{1}{30}$ część energii dostarczonej przez światło o długości fal zawartych w granicach 325–600 nm.

Tablica 9

Czas naświetlania w minutach	Kleistość w g/5 mm			
	próbka zanurzona w roztworze sensybilizatora	2.10 ⁻⁴ mola domieszka sensybilizatora	4.10 ⁻⁴ mola domieszka sensybilizatora	bez dodatku sensybilizatora
	g/5 mm	g/5 mm	g/5 mm	g/5 mm
0	1 200	600	700	900
5	2 400	1 400	3 400	—
10	7 500	11 800	12 600	—
25	13 500	15 400	10 200	2 000
60	16 200	12 800	12 800	6 000
2 × 60	19 000	13 600	14 000	18 800

Przygotowano dwie mieszanki zawierające 2.10⁻⁴ mola tetrafenoloporfizyny na każde 100 g kauczuku. Do jednej z nich nie wprowadzono środka zwiększającego kleistość.

Wyniki pomiarów kleistości podano w tablicy 10.

Przykład XIII. Sposobem podanym w przykładzie I przygotowano szereg kopolimerów etylenowo-propylenowo-etylidenonorbornenowych. Przyrządzenie mieszanki jak również naświetlanie przeprowadzono tak jak w przykładzie I.

Tablica 10

Czas naświetlania w sekundach	Kleistość		
	z dodatkiem sensybilizatora bez środka zwiększającego kleistość	z dodatkiem sensybilizatora ze środkiem zwiększającym kleistość	bez dodatku sensybilizatora ze środkiem zwiększającym kleistość
0	80 g/5 mm	800 g/5 mm	800
10	—	2 800	—
15	—	5 200	—
30	—	9 600	—
60	80	9 400	2 000
2 × 60	80	9 500	13 600
5 × 60	—	11 000	13 600
10 × 60	80	12 600	10 000
20 × 60	80	14 000	10 400

Powyższe dane wskazują, że dodatek środka zwiększającego kleistość jest niezbędny dla osiągnięcia kleistości, wynika z nich ponadto, że wysokie wartości kleistości mogą być uzyskane w przypadkach zastosowania domieszki sensybilizatora.

W tablicy 11 podano własności kopolimerów, otrzymanych z nich mieszanek oraz wyniki pomiarów wartości kleistości.

Powyższe dane wskazują, że wartość kleistości maleje gwałtownie ze wzrostem temperatury dsc. Mieszanki, w których kopolimery mają taką samą

Tablica 11

Polimer	I	II	III	IV	V
Zawartość propyleny w % wagowych	34	30	29	28	28
Zawartość etylidenonorbornenu w % wagowych	4,2	5,9	6,8	8,2	5,4
Wierzchołek krzywej DSC, temperatura, °C	+1	+3	+5	+5	+8,5
Wytrzymałość na rozrywanie polimeru kg/cm ²	>13,4	>26,2	36	35	54
Wydłużenie przy zerwaniu %	>1700	>1700	1400	1460	1060
Wytrzymałość na rozrywanie mieszanek kg/cm ²	>2,3	>5,1	>6,0	>6,4	38
Wydłużenie przy zerwaniu %	>1700	>1700	>1700	>1700	1480
Kleistość g/5 mm	9400	10 400	13 200	>13 400	1620

zawartość propylenu, a różne temperatury DSC wykazują duże różnice w wartości kleistości. Ponadto okazało się, że wartość kleistości spada gwałtownie, jeśli wytrzymałość mieszanki na rozciąganie osiąga wartość 50 kg/cm².

Przykład XIV. Według przepisu podanego w przykładzie I przygotowano mieszankę na bazie kopolimeru według przykładu IV stosując różne środki zwiększające kleistość w ilości 5 części na 100 części kopolimeru.

Stosowano wszystkie środki zwiększające kleistość tego samego typu a mianowicie produkty kondensacji alkilofenolu i formaldehydu, o ciężarze cząsteczkowym 500—2000, w których grupy alkilowe zawierały 8—12 atomów węgla i posiadały łańcuchy silnie rozgałęzione. Następnie mieszanki naświetlano w sposób opisany w przykładzie I.

Wyniki pomiarów kleistości podano w tablicy 12.

Tablica 12

Środek zwiększający kleistość	Kleistość g/5 mm
I. Amberol ST 140 F (Rohm & Haas)	14 000
II. Durez 19 900 (Hooker Chemicals)	>14 000
III. Resin 7521 (Rousselot S.A.,)	>10 000

Dane te wskazują, że Amberol St 140 F stosowany jako środek zwiększający kleistość może być zastąpiony innym, dowolnego pochodzenia, bez żadnych niekorzystnych skutków.

Przykład XV. Przebadano wpływ różnych olejów na mieszanki według przepisu podanego w przykładzie I stosując różne kopolimery podane w przykładzie IX.

Mieszanki naświetlano przez 4 godziny w sposób podany w przykładzie I, po czym określono stopień kleistości.

Wyniki podano w tablicy 13.

Tablica 13

Olej	Zawartość związków aromatycznych w % wagowych	Procentowa przepuszczalność przy 400 nm %	Kleistość g/5 mm
Olej parafinowy 451 HP Shellfex 68	0	100	320
Sunpar 150	25,6	100	320
Flexon 391	14,1	100	340
Sundex 790	66,5	94	3600
Dutrex 55	68,4	65	>15 000
Sundex 8125	78,2	65	>15 000
	72,2	52	>15 000

Dane powyższe świadczą o ogromnym wpływie typu oleju użytego w mieszance. Decydująca dla tego wpływu jest wartość przepuszczalności mieszanej przy 400 nm, dla roztworu 74 mg oleju w 100 ml n-heksanu w 1 cm kuwecie. Przepuszczalność powinna wynosić mniej niż 100% a korzystnie mniej niż 95%. Najlepsze rezultaty otrzymano w przypadku stosowania oleju o przepuszczalności mniejszej niż 80%.

Przykład XVI. W przykładzie tym przebadano wpływ dodatku dwuaminowego anty-ozonanta na siłę wiążącą mieszanki. Ten typ antyozonanta jest znanym środkiem zdolnym do hamowania reakcji tlenu w stanie singletowym.

Przygotowano mieszankę, którą naświetlano w temperaturze 20°C w sposób opisany w przykładzie IX. Przygotowano również drugą podobną mieszankę z tym, że naświetlano ją w atmosferze azotu, przez co wyeliminowano możliwość reakcji z tlenem w stanie singletowym. W przypadku trzeciej mieszanki przygotowanej według przykładu IX mieszanina zawierała dodatkowo 1 część N-cykloheksylo-N'fenylo-p-fenilenodwuaminy na 100 części kopolimeru, przy czym naświetlenia prowadzono w sposób opisany w przykładzie I.

Wyniki podano w tablicy 14.

Tablica 14

Kleistość g/5 mm	Czas naświetlania w godzinach			
	0	1	2	4
Naświetlanie normalne	600	2450	>10 600	>15 000
Naświetlanie w atmosferze N ₂	200	340	440	750
Naświetlanie normalne w obecności 1 części anty-ozonanta	480	800	2 600	3 600

Przykład XVII. W przykładzie tym przebadano wpływ zwiększonej ilości wypełniacza na mechaniczne własności mieszanki oraz wartość kleistości. Do tego celu użyto kopolimer według przykładu IV. Sporządzono mieszankę (I), i naświetlano ją w sposób opisany w przykładzie I. Mieszankę (II) przygotowano w ten sam sposób, przy zawartości sadzy zwiększonej do 70 części i zawartości oleju do 50 części na 100 części kopolimeru. Trzecia mieszanka (III) zawierała 100 części sadzy i 70 części oleju na 100 części kopolimeru.

Wyniki przedstawiono w tablicy 15.

Powyższe dane dowodzą, że nawet przy dużych zawartościach sadzy i oleju można uzyskać wysokie wartości kleistości jeżeli wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu spełniają wymagania.

Tablica 15

Mieszanka	Sadza	Olej	Kleistość	Wytrzymałość na rozciąganie	Wydłużenie przy rozerwaniu
I	50	40	15 000 g/5 mm	2,8 kg/cm ²	>1700%
II	70	50	8 000	2,2	>1700
III	110	70	4 000	2,1	820

Przykład XVIII. Kopolimer etylenowo-propylenowo-5-etylidenonorborenowy-2 o wierzchołku krzywej dsc w temperaturze +5,5°C, wytrzymałości na rozciąganie 42 kg/cm² i wydłużeniu przy zerwaniu 1390% wymieszana z pozostałymi składnikami mieszanki według przykładu I, przy czym zamiast 40 części oleju Sundex 790 użyto 30 części oleju Sunpar 150. Mieszaną rozdzielono na dwie części. Do jednej z nich domieszano 4×10^{-4} mola tetrafenyloporfizyny. Obie części naświetlano przez 1 i 2 godziny zgodnie z przykładem I. Dla porównania przeprowadzono również badania dla mieszanki zawierającej 40 części oleju Sundex 790. Właściwości mechaniczne obu mieszanek nie różniły się i posiadały wytrzymałość na rozciąganie — powyżej 8,1 kg/cm², wydłużenie przy zerwaniu powyżej 1700%.

Wyniki pomiarów wartości kleistości podano w tablicy 16.

Tablica 16

Mieszanka z:	Kleistość po 1 godzinie	Kleistość po 2 godzinach
Sunpar 150	250	400
Sunpar 150 i $4 \cdot 10^{-4}$ mola TFP	5800	3200
Sundex 790	—	>11 200

Wartości podane w powyższej tablicy świadczą, że można stosować oleje parafinowe pod warunkiem wprowadzenia do mieszaniny sensybilizatora.

Przykład XIX. Przygotowano kopolimer etylenowo-propylenowo-5-etylidenonorborenowy-2 według przykładu I stosując jako katalizator mieszaninę chlorku dwuetyloglinowego i tróchlorku wanadylu. Otrzymany kopolimer zawierał 67,6% molowych etylenu. Temperatura wierzchołka krzywej DSC wynosiła -7°C. Etylidenonorboren-2 stanowił 5,1% wagowych kopolimeru. W zależności od temperatury, w której sprasowano płytki poddane próbom uzyskano następujące wyniki wytrzymałości na rozciąganie: 11,9—17,7 kg/cm² i wydłużenia przy zerwaniu 880—1550%. Dla obu próbek najwyższe wartości uzyskano przy najwyższej temperaturze sprasowania (140°C).

Po zmieszaniu gumopodobnego kopolimeru z 50 częściami sadzy i 40 częściami oleju zgodnie

z przepisem podanym w przykładzie I uzyskano materiał o wytrzymałości na rozciąganie równej 24,6 kg/cm² i wydłużeniu przy zerwaniu — 140%, o ile mieszanie odbywało się w temperaturze 80°C. Taka mieszanina po naświetlaniu przez 0 oraz 2 i 4 godziny w sposób zgodny z podanym w przykładzie I wykazywała niską wartość kleistości: 60; 100 i 100 g/5 mm odpowiednio.

Jeżeli mieszaninę przygotowywano w 140°C bez dodatku wulkanizatorów, by zapobiec przedwczesnej wulkanizacji, wytrzymałość na rozciąganie mieszanki przekraczała 6,5 kg/cm², a wydłużenie przy zerwaniu przekraczało 1700%.

Gdy mieszaninę badano po naświetlaniu uzyskano wartości kleistości: 1100, >4600, >5400 g/5 mm odpowiednio dla 4, 6 i 8-godzinne naświetlania.

Przykład XX. Przygotowano kopolimer zgodnie z przykładem XIX o zawartości etylenu 76,1% molowych i 5-etylidenonorborenu-2 — 5,1% wagowych. Temperatura wierzchołka krzywej dsc wynosiła +21°C.

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu były ściśle uzależnione od temperatury przyrządzania mieszanki (patrz tablica 17). Po naświetlaniu przeprowadzonym tak jak w przykładzie I spróbowano dokonać pomiarów kleistości, lecz wartości te były tak małe, że nie obserwowano w ogóle efektu wiązania.

Tablica 17

Temperatura przy sprasowaniu	80°C Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	80°C Wydłużenie przy zerwaniu %	140°C Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	140°C Wydłużenie przy zerwaniu %
Polimer	50	450	72	640
Mieszanka	67	210	93	940

Przykład XXI. Przygotowano kopolimer zgodnie z przykładem XIX o zawartości etylenu 64,3% molowych i 5,9% wagowych 5-etylidenonorborenu-2, o temperaturze wierzchołka krzywej dsc -12°C. Wytrzymałość mieszanki na rozciąganie wynosiła 8,0 kg/cm² zaś wydłużenie przy zerwaniu 1160%.

Po domieszczeniu sadzy i oleju zgodnie z przykładem I wytrzymałość mieszanki na rozciąganie wynosiła 23–3,6 kg/cm² zaś wydłużenie przy zerwaniu 130—>1700%. Najniższe wartości wytrzymałości na rozciąganie i najwyższe wydłużenia przy zerwaniu uzyskano dla próbek sprasowanych w 180°C.

Jeżeli polimer poddawano normalnemu naświetlaniu zgodnie z przykładem I wartości kleistości osiągnęły wartość >5200 g/5 mm.

Mieszanka sprasowana w temperaturze 80°C (wytrzymałość na rozciąganie 23 kg/cm² i wydłużenie przy zerwaniu 130%) wykazywała bardzo niską wartość kleistości 250 i 300 g/5 mm po naświetlaniu odpowiednio 2 i 4 godziny.

Wyniki te wyraźnie wskazują, że wysokie wartości kleistości mogą być osiągnięte jedynie wówczas gdy właściwości mechaniczne mieszanek spełniają określone warunki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gumopodobnych mieszanin o zwiększonej kleistości z kauczukopodobnego kopolimeru etylenu, co najmniej jednego innego α -alkenu i jednego lub większej ilości polienów oraz z żywicy zwiększającej kleistość, **znamienny tym**, że jako główny komponent mieszaniny stosuje się kopolimer, posiadający podwójne wiązania C=C umiejscowione w nieliniowej części łańcucha polimeru, którego atomy, tworzące to wiązanie są połączone albo z dwoma grupami węglowodorowymi, znajdującymi się względem siebie w pozycji cis i które nie tworzą części tego samego układu cyklicznego, albo z co najmniej trzema grupami węglowodorowymi, i że mieszaninę tego kopolimeru i żywicy zwiększającej kleistość oraz dowolnych zwykle stosowanych dodatków poddaje się w obecności tlenu i sensybilizatora działaniu sztucznego źródła światła emitującego światło o długości fali 200–800 nanometrów, a mieszanina przed naświetlaniem w stanie niezwulkanizowanym posiada wydłużenie przy zerwaniu co najmniej 500% i wytrzymałość na rozciąganie 1,5–50 kg/cm².

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się natężenie napromieniowania co najmniej 2 mikrowaty/cm² na nanometr.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się promieniowanie świetlne, którego całkowita ilość energii promieniowania pochodząca z promieniowania ultrafioletowego o długości fali 200–400 nanometrów stanowi co najwyżej połowę całkowitej ilości energii promieniowania pochodzącej ze światła o długości fali 200–600 nanometrów.

3. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się promieniowanie, którego całkowita ilość energii pochodząca z promieniowania ultrafioletowego o długości fali 200–400 nanometrów stanowi co najwyżej jedną czwartą całkowitej ilości energii promieniowania pochodzącej z promieniowania o długości fali 200–600 nanometrów.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się promieniowanie świetlne, którego cał-

kowita ilość energii promieniowania pochodząca z promieniowania ultrafioletowego o długości fali 325–400 nanometrów stanowi co najwyżej jedną czwartą całkowitej ilości energii promieniowania pochodzącej z promieniowania o długości fali 325–600 nanometrów.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się promieniowanie, którego całkowita ilość energii pochodząca z promieniowania ultrafioletowego o długości fali 325–400 nanometrów stanowi co najwyżej jedną szóstą całkowitej ilości promieniowania pochodzącej z promieniowania o długości fali 325–600 nanometrów.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się natężenie napromieniowania ponad 30 μ W/cm² na nanometr.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się natężenie napromieniowania ponad 200 μ W/cm² na nanometr.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dostarcza się mieszaninę napromieniowanie poniżej 15 dżuli/cm² na nanometr.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się napromieniowaniu mieszaninę o wytrzymałości na rozciąganie 2–30 kg/cm², korzystnie 3–25 kg/cm².

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że poddaje się napromieniowaniu mieszaninę o wytrzymałości na rozciąganie poniżej 15 kg/cm².

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się napromieniowaniu mieszaninę o wydłużeniu przy zerwaniu powyżej 800%.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że poddaje się napromieniowaniu mieszaninę o wydłużeniu przy zerwaniu powyżej 1700%.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kauczukopodobny kopolimer etylowy o zawartości etylenu 60–77,5% molowych.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę zwiększającą kleistość stosuje się związek, wytworzony z alkilofenolu i formaldehydu, o ciężarze cząsteczkowym 200–3000, przy czym grupy alkilowe alkilofenolu zawierają 1–30 atomów węgla, korzystnie 1–8 atomów węgla.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sensybilizator w ilości 0,001–1% wagowych w przeliczeniu na kauczukopodobny kopolimer.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że sensybilizator dodaje się do kauczukopodobnego kopolimeru w ilości 0,01–0,5% wagowych.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sensybilizator stosuje się jeden lub większą ilość wielopierścieniowych związków aromatycznych, zawierających 3–50 aromatycznych pierścieni.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako sensybilizator stosuje się olej bogaty w związki aromatyczne, w którym zawartość związków aromatycznych przekracza 40% wagowych i którego przezroczystość, badana w roztworze zawierającym 74 mg oleju rozpuszczonego w 100 ml n-heksanu, wynosi poniżej 95%.

20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer którego termogram, zareje-

strowany metodą kalorymetrii różnicowej z rejestracją wyniku pomiaru przy szybkości chłodzenia $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i na którym ciepło krystalizacji jest określone jako funkcja temperatury, wykazuje obecność wierzchołka w temperaturze -7 — $+11^{\circ}\text{C}$.

21. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer, którego termogram wykazuje obecność wierzchołka w temperaturze -3 — $+8^{\circ}\text{C}$.

22. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer, którego termogram wykazuje obecność wierzchołka o temperaturze 0 — $+6^{\circ}\text{C}$.

23. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer, wytworzony przy użyciu katalizatora, stanowiącego kombinację tlenotrójchlorku wanadu i seskwichlorku alkiloglinu.