



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44992

Kt. 39 b, 7
39 b, 27/06

Montecatini Società Generale per l' Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerów z wysokocząsteczkowych liniowych, bezpostaciowych polimerów α -olefinów lub kopolimerów α -olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem

Patent trwa od dnia 15 listopada 1958 r.

Pierwszeństwo: 21 listopada 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerów z polimerów i kopolimerów α -olefinów, zwłaszcza z kopolimerów propylenowo-etylenowych.

Jest rzeczą znaną, że nienasycone kauczuki, zwłaszcza kauczuk naturalny, można wulkanizować siarką lub związkami zawierającymi siarkę i chętnie ją oddającymi, do tworzenia wiązań poprzecznych, posiadających jeden lub kilka atomów siarki. W praktyce wulkanizację przeprowadza się w obecności substancji dodawanych do siarki, takich jak przyspieszacze, aktywatory i plastyfikatory, ułatwiających wulkanizację i ulepszających właściwości wulkanizowanego produktu. Możliwość otrzymywania produktów dobrze siarką wulkanizowanych z takich związków jak naturalny kauczuk bu-

tyłowy jest zasadniczo związana z faktem, że siarka chętnie się z tymi związkami łączy.

Mechanizm reakcji wulkanizowania siarką naturalnego kauczuku nie został jeszcze całkowicie wyjaśniony. Według niektórych badaczy tworzenie poprzecznego wiązania między dwoma łańcuchami polimerów zachodzi głównie przez podstawienie rodnika siarki na miejsce atomu wodoru przyległego do podwójnego wiązania innego łańcucha polimeru.

Ta możliwość podstawienia rodnika siarki na miejsce atomu wodoru jest prawdopodobnie ułatwiona przez fakt, że przyległe podwójne wiązania czyni atom wodoru szczególnie aktywnym. W przypadku zasadniczo nasyconych bezpostaciowych polimerów i kopolimerów α -olefinów usiłowania spowodowania

tworzenia się wiązań poprzecznych, zawierających jeden lub kilka atomów siarki, przez wykorzystanie aktywności atomów wodoru związanych z trzyczlorodowymi atomami węgla oraz użycie odpowiednich składników i normalnych warunków wulkanizacji zazwyczaj stosowanych do kauczuku o wysokim lub niskim stopniu nienasylenia, nie doprowadziły do wytworzenia wulkanizowanych elastomerów. Rzeczywiście, gdy stosuje się polimery nasycone, siarka nie reaguje w warunkach (temperatura poniżej 200°C) wulkanizowania kauczuku.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zasadniczo nasycone bezpostaciowe polimery i kopolimery α -olefinów, zwłaszcza kopolimery α -olefinów z etylenem, można wulkanizować siarką lub związkami oddającymi siarkę na przykład P_2S_5 .

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerów z wysokocząsteczkowych linowych bezpostaciowych polimerów α -olefinów lub kopolimerów α -olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem, szczególnie kopolimerów etylenu z propylenem, zawierających 30–70% propylenu (molewowych). Według tego sposobu polimer lub kopolimer ogrzewa się z 1–15% siarki albo związku zdolnego do odszczepiania siarki w temperaturze 180–300°C, aż do otrzymania jednorodnej gąbczastej masy i następnie masę tę wulkanizuje się w temperaturze poniżej 200°C.

Jest rzeczą znaną, że parafiny mogą reagować z siarką w wysokich temperaturach (300–400°C) z wydzielaniem H_2S , lecz otrzymany tym sposobem produkt reakcji nie nadaje się do wytwarzania sprężystego kauczuku, nawet jeśli stosuje się wysokocząsteczkowe parafiny i to jest prawdopodobnie związane z faktem, że w wysokich temperaturach przebiega zespół niekontrolowanych reakcji, które prowadzą do zasadniczej przemiany łańcuchów parafinowych.

Linowe polimery α -olefinów takie jak ataktyczny lub izotaktyczny polipropylen, albo liniowe kopolimery α -olefinów z etylenem zawierające dużą liczbą atomów III rzędowego węgla, nieoczekiwanie reagują z siarką o wiele łatwiej od węglowodorów parafinowych i w niższej temperaturze, wydzielając H_2S i w ten sposób czyniąc łańcuchy nienasyconymi i zdolnymi do przyłączenia siarki zasadniczo bez zniszczenia linowości łańcucha z atomów węgla.

Reakcje zachodzące w wysokich temperaturach między siarką i nasyconym polimerem są złożone i mogą przebiegać przez liczne kolejne stadia przyłączania siarki i tworzenia grup — $S-SH$ z następnym wydzielaniem H_2S w wyniku odwodnienia polimeru, lub przyłączania siarki i tworzenia grup — SH , albo wiązania $S-S$ między różnymi atomami węgla i prawdopodobnie ograniczonego rozkładu polimeru, wynikającego z rozbicia wiązań węgla z węglem.

Część siarki zmieszana na początku z polimerem nie reaguje i o ile jest pożądana, można ją ekstrahować z polimeru znanymi sposobami (np. acetonem lub dwusiarczkiem węgla). Dodawanie związków działających jako katalizatory, np. niektórych tlenków metali, np. tlenku cynku, tlenku ołowiu albo siarczków metali np. siarczku molibdenu, sprzyja reakcji z siarką z wydzielaniem H_2S , umożliwiając wiązanie polimeru z większą ilością siarki. W celu uniknięcia niedogodności wynikających z toksyczności i odrażającego zapachu siarkowodoru, reakcja z siarką powinna być prowadzona przez ogrzewanie w zamkniętych naczyniach, na przykład w mieszalnikach albo wytłaczarkach, zaopatrzonych w urządzenia o ile możliwe ssące, do usuwania gazów wydzielających się w trakcie reakcji. Przedłużenie ogrzewania pod zmniejszonym ciśnieniem sprzyja usuwaniu odrażającego zapachu.

Opisany proces siarkowania jest zmienny i w zależności od czasu trwania działania i temperatury można otrzymać produkty o wysokim stopniu nienasylenia i aktywności, w stosunku do następnej wulkanizacji, zmiennej w szerokim zakresie.

Produkt otrzymywany przez termiczne traktowanie polimeru z siarką nie nadaje się do bezpośredniego użytku wskutek obecności w nim nieregularnie rozmieszczonych pęcherzyków gazu, które znacznie osłabiają jego właściwości mechaniczne i sprężyste. Produkt ten może dawać dobrze wulkanizowane elastomery, jeśli uplastyczni się go i shomogenizuje w gniotowniku i następnie zmiesza go z odpowiednimi składnikami, używanymi zwykle do wulkanizowania naturalnego kauczuku z siarką i korzystnie z niektórymi związkami utleniającymi, takimi jak mieszanina dioksymu benzochinonu z dwutlenkiem ołowiowym, paradwunitrozobenzen, Polyac (spolimeryzowany p-dwunitrozobenzen zmieszany z 75% mineralnego wypełniacza) lub ich mieszaninami, albo inicjatorami rodnikowymi, posiadającymi

właściwości utleniające i następnie zwulkanizuje w warunkach zwykle stosowanych przy wulkanizacji kauczuku.

Siarkowane polimery, otrzymane jak opisano powyżej, po uplastycznieniu na walcach do mieszania kauczuku, można również zmieszać przy dodawaniu do czynników wulkanizujących z sadzą (np. sadza kominowa lub piecowa) innymi wypełniaczami, mającymi działanie wzmacniające elastomer otrzymywany przez wulkanizację.

Można utworzyć mieszaniny siarkowego polimeru z kauczukiem naturalnym (smoked sheet) lub syntetycznym różnych rodzajów, np. z kauczukami butylowymi, i te mieszaniny wulkanizować ze zwykle stosowanymi do tego kauczuku składnikami. Wskutek wysokiej aktywności siarkowego polimeru można osiągnąć zupełną ko-wulkanizację, jakkolwiek przy mieszaninach siarkowanego polimeru z naturalnym lub syntetycznym kauczukiem należy koniecznie stosować siarkowy polimer nie zawierający nadmiernej ilości nie przereagowanej w celu uniknięcia „podwulkanizowania” kauczuku. Mieszanina może zawierać 10–90% wagowych naturalnego kauczuku i (albo) różnego rodzaju syntetycznych kauczuków.

Wulkanizowane produkty, otrzymywane sposobem według wynalazku, posiadają zadawalające właściwości mechaniczne, zwłaszcza sprężystość. Sposób według wynalazku jest korzystny przez to, że procesy wulkanizacji są takie same, jak zwykle stosowane do wulkanizowania najpowszechniejszych naturalnych i syntetycznych kauczuków i wskutek tego można je stosować do produkcji mieszanin z tymi kauczukami. W szczególności wulkanizowanie siarkowanych kopolimerów umożliwia dodawanie do polimeru małych ilości naturalnego kauczuku, które zwiększają lepkość polimeru, ułatwiając przez to obróbkę jego w stanie niewulkanizowanym.

Prócz tego warstwa siarkowego polimeru może przylgnąć do warstwy kauczuku, przy czym obydwie warstwy zostają uprzednio zmieszane z odpowiednimi składnikami wulkanizowania, wskutek czego uzyskuje się bardzo dobrą przyczepność w stanie zwulkanizowanym.

Mieszaniny kauczuków butylowych i siarkowanego polimeru, zwulkanizowane ze składnikami zwykle używanymi do kauczuku butylowego, posiadają w dodatku prócz znanych właściwości nienasyconych elastomerów także

wyższą obojętność i lepsze właściwości dynamiczne.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierającego 50% propyleny (molowych), o ciężarze cząsteczkowym 350000 miesza się z 10 częściami wagowymi siarki w mieszalniku walcowym, w temperaturze 115°C i następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 250°C pod ciśnieniem w ciągu 30 minut w zamkniętych formach.

Otrzymany gąbczasty produkt ekstrahuje się acetonem. Ilość związanej siarki (nie ekstrahującej się acetonem) wynosi do 1,48% wagowych.

a) Otrzymany w ten sposób produkt uplastycznia się w walcach w temperaturze 60°C i przygotowuje się mieszaninę o następującym składzie:

siarkowany kopolimer	100 części wagowych
Sadza MPC (Medium Processing Channel)	40 „ „
tlenek cynkowy	5 „ „
kwas stearynowy	1 część wagowa
siarka	1 „ „
dwusiarczek czterometylotioramu (TMTD)	1 „ „
Polyac	1 „ „

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 160°C w ciągu 30 minut. Otrzymany wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	170 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	385%
Współczynnik sprężystości przy 200%-owym wydłużeniu	71 kg/cm ²
(1) GID w temperaturze 18°C	71
(2) RE w temperaturze 18°C	54%

Dane odnoszące się do krzywej naprężenia — wydłużenia w tym i w następnych przykładach otrzymane zostały w badaniach według norm ASTM D-142-51 T próbek typu D, przy szybkości oddzielania uchwytów 50 mm/min.

(1) GID — międzynarodowe stopnie twardości,
(2) RE — mikroodbojność oznaczona aparatem Pirelli'ego typu wahadła do mierzenia odbojności Healey'a ze spadkiem 0,125 mm i szybkością uderzenia 5 cm/sek.

b. Ekstrahowany produkt uplastycznia się w walcach, w temperaturze 60°C, po czym przygotowuje się mieszaninę o następującym składzie:

siarkowany kopolimer	100 części wagowych
sadza MPC	20 „ „
tlenek cynkowy	5 „ „
kwas stearynowy	1 część wagowa
siarka	1 „ „
dwutiotkarbaminian cyn- kowy	1 „ „
Polyac	1 „ „

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 160°C przez 30 minut, otrzymuje się w ten sposób produkt o następujących właściwościach:

wytrzymałość na rozciąganie	90 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	385%
współczynnik sprężystości przy 200% wydłużenia	39 kg/cm ²
RE w temperaturze 18°C	62%
GID w temperaturze 18°C	64,5

Przykład II. Produkt przereagowany z siarką i ekstrahowany acetonem jak opisano w przykładzie I miesza się z kauczukiem butylowym (Polysar Butyl 100, o niskim stopniu nienasyceń) w stosunku wagowym 50:50. Następnie produkt ten miesza się z następującymi składnikami wulkanizacji:

Mieszanina siarkowego kopolimeru z kauczukiem butylowym	100 części wagowych
Sadza MPC	40 „ „
Tlenek cynkowy	5 „ „
Kwas stearynowy	1 „ „
siarka	1 „ „
TMTD	1 „ „
Polyac	1 „ „

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 160°C przez 30 minut i otrzymuje się w ten sposób wulkanizowany produkt posiadający następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	207 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	565%
Współczynnik sprężystości przy 200%-owym wydłużeniu	38 kg/cm ²
RE w temperaturze 18°C	33%
GID w temperaturze 18°C	59,5

Przykład III. 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierającego 43% (molowych) propyleny, o ciężarze cząsteczkowym 200000 miesza się w mieszalniku walcowym w temperaturze 60°C z 10 częściami wagowymi siarki, po czym mieszaninę ogrzewa się w zamkniętej formie w temperaturze 250°C przez 30 minut.

A) Otrzymany produkt uplastycznia się w walcu w temperaturze 60°C, po czym miesza z naturalnym kauczukiem (smoked sheet) w

stosunku wagowym 50:50. Następnie otrzymany produkt miesza się z następującymi składnikami wulkanizacji:

Mieszanina siarkowego kopolimeru z naturalnym kauczukiem	100 części wagowych
tlenek cynkowy	5 „ „
kwas stearynowy	1 część wagowa
dwusiarczek benzotiazylu	1 „ „
fenylobetanaftyloamina	1 „ „

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie, w temperaturze 140°C przez 20 minut, otrzymując w ten sposób produkt o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie	115 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	730%
Współczynnik sprężystości przy wydłużeniu o 200%	15 kg/cm ²
GID w temperaturze 18°C	46
RE w temperaturze 20°C	77%

b) Otrzymany produkt uplastycznia się w mieszalniku walcowym w temperaturze 60°C, po czym miesza się z naturalnym kauczukiem (smoked sheet) w celu otrzymania mieszaniny, składającej się z 75 części wagowych naturalnego kauczuku i 25 części wagowych siarkowanego kopolimeru. Następnie produkt miesza się z następującymi składnikami wulkanizacji:

Mieszanina siarkowego kopolimeru z naturalnym kauczukiem	100 części wagowych
tlenek cynkowy	2,5 „ „
kwas stearynowy	0,5 „ „
dwusiarczek benzotiazylu	0,5 „ „
fenylobetanaftyloamina	0,5 „ „

Mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 140°C przez 20 minut. Otrzymuje się w ten sposób wulkanizowany produkt o następujących właściwościach:

Wytrzymałość na rozciąganie	156 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	860%
Współczynnik sprężystości przy 200% wydłużenia	8 kg/cm ²

Przykład IV. 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierającego 43% molowych polipropyleny, o ciężarze cząsteczkowym 200000 miesza się z 10 częściami wagowymi siarki w mieszalniku walcowym, w temperaturze 60°C. po czym mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury 250°C w zamkniętej formie przez 30 minut.

a) 100 części tak otrzymanej gąbczastej masy uplastycznia się w walcu w temperaturze 60°C, po czym dodaje się 10 części nadtlenu wapniowego, zawierającego 80% czynnego tle-

nu i miesza dalej aż mieszanina zostanie shomogenizowana. Następnie prowadzi się wulkanizację w prasie w temperaturze 160°C przez 20 minut. Otrzymany w ten sposób wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	40 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	680%
Współczynnik sprężystości przy 200%-owym wydłużeniu	11 kg/cm ²
GID w temperaturze 18°C	54
RE w temperaturze 20°C	65%

b) 100 części gąbczastej masy miesza się w walcierce w temperaturze 60°C z 5 częściami tlenku cynkowego i 1,5 częściami dwuoksymu p-benzochinonu, aż do otrzymania shomogenizowanej mieszaniny. Mieszaninę tę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 160°C przez 30 minut. Tak otrzymany kauczuk posiada następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	40 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	490%
Współczynnik sprężystości	15 kg/cm ²
GID w temperaturze 18°C	53
RE w temperaturze 20°C	70%

c) 100 części gąbczastej masy miesza się w walcierce w temperaturze 70°C z 1,75 częściami dwuoksymu p-benzochinonu, 1,1 części p-dwubenzochinonu, 8,5 częściami PbO₂, 1,25 częściami ZnO i 0,25 częściami kwasu stearynowego, aż do otrzymania shomogenizowanej mieszaniny. Mieszaninę tę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 170°C przez 15 minut. Otrzymany w ten sposób kauczuk posiada następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	50 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400%
współczynnik sprężystości przy 200%-owym wydłużeniu	23 kg/cm ²
GID w temperaturze 18°C	56
RE w temperaturze 20°C	70%

d) Gąbczastą masę otrzymaną w sposób opisany powyżej ekstrahuje się acetonem, ażeby usunąć nadmiar nieprzereagowanej siarki. Polimer po ekstrakcji zawiera 1,5% wagowych chemicznie związanej siarki. 100 części tego siarkowanego polimeru miesza się w walcierce w temperaturze 60°C z 10 częściami Polyac'u, aż do otrzymania shomogenizowanej mieszaniny. Mieszaninę tę wulkanizuje się w prasie, w temperaturze 160°C przez 30 minut. Otrzymany kauczuk posiada następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	65 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	480%
Współczynnik sprężystości przy	

200%-owym wydłużeniu	23 kg/cm ²
GID w temperaturze 18°C	50
RE w temperaturze 20°C	74%

Przykład V. 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-propylenowego, o zawartości 45% molowych propylenu o ciężarze cząsteczkowym 200000, miesza się w walcierce w temperaturze 60°C z 5 częściami wagowymi siarki, po czym mieszaninę tę ogrzewa się w prasie w temperaturze 250°C przez 15 minut. 100 części otrzymanej gąbczastej masy miesza się w walcierce w temperaturze 60°C z 30 częściami tlenku cynkowego, 6 częściami wodorotlenku kumylu, 3,5 częściami dwufenyloguanidyny aż do otrzymania shomogenizowanej mieszaniny.

Tę mieszaninę wulkanizuje się w prasie w 160°C przez 30 minut. Otrzymany w ten sposób kauczuk posiada następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozciąganie	54 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	430%
Współczynnik sprężystości przy 200%-owym wydłużeniu	23 kg/cm ²

Przykład VI. 100 części wagowych kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierającego 43% molowych propylenu, o ciężarze cząsteczkowym 200000, miesza się z 10 częściami wagowymi P₂S₅ w walcierce, w temperaturze 60°C, po czym mieszaninę ogrzewa się do 250°C przez 15 minut w zamkniętej formie. 100 części otrzymanej w ten sposób gąbczastej masy miesza się z 15 częściami Polyac'u i 10 częściami ZnO, po czym całość wulkanizuje się w prasie w temperaturze 160°C przez 30 minut. Otrzymany wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości:

Wytrzymałość na rozerwanie	56 kg/cm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	310%
Współczynnik sprężystości przy 200%-owym wydłużeniu	38 kg/cm ²
GID w temperaturze 18°C	61,5
RE w temperaturze 20°C	70%

W procesie prowadzonym w takich samych warunkach jak podano w wyżej przytoczonych przykładach, lecz przy użyciu zamiast kopolimerów etylenowo-propylenowych, ataktycznych polimerów α-olefinów „głowa do ogona”, np. polipropylenu lub polibutenu, otrzymuje się bardzo podobne rezultaty, z tą tylko różnicą, że odbojność wulkanizowanych produktów jest niższa. Należy wziąć pod uwagę że, wychodząc z liniowych, częściowo krystalicznych polimerów α-olefinów (to jest polimerów stereoblokowych, zawierających części izotaktyczne), krystaliczność po siarkowaniu jest zmniejszona lub całkowicie wyeliminowana.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerów z wysokocząsteczkowych, liniowych, bezpostaciowych polimerów α -olefinów lub kopolimerów α -olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem, znamienny tym, że ogrzewa się polimer lub kopolimer z 1—15% siarki lub związku zdolnego do dostarczania siarki w temperaturze 180—300°C, aż do otrzymania gąbczastej masy i następnie wulkanizuje się tę masę w temperaturze niższej od 200°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję zdolną do dostarczenia siarki stosuje się P_2S_5 .
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że polimer lub kopolimer ogrzewa się z siarką lub substancją zdolną do dostarczania siarki w obecności tlenku metalu jako katalizatora.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się tlenek cynkowy lub tlenek ołowiu.
5. Sposób według zastrz. 1—4 znamienny tym, że przed wulkanizacją usuwa się z masy nadmiar siarki przez działanie rozpuszczalnikami.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że przed wulkanizacją masę miesza się

z naturalnymi lub innymi syntetycznymi kauczukami.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że przed wulkanizacją dodaje się do masy utleniacza.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako utleniacz stosuje się dwunitrobenzen lub polinitrobenzen, organiczny nadtlenek lub wodorotlenek lub układ utleniający, zawierający dwuoksym taki jak dwuoksym chinonu albo podstawiony dwuoksym np. dwubenzodwuoksym chinonu oraz nieorganiczny tlenek np. tlenek cynku lub ołowiu.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że do masy przed wulkanizacją dodaje się jeden lub kilka czynników wzmacniających i (albo) wypełniacza i (albo) plastyfikatory.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamienny tym, że stosuje się kopolimer etylenowo-propylenowy, zawierający 30—70% moliowych propylenu.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy