

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr. 44125

Kl. 39 b, 4/01

Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica

39 b, 9/14

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania elastomeru

Patent trwa od dnia 17 czerwca 1958 roku

Pierwszeństwo: 6 sierpnia 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomeru.

Znany jest sposób wytwarzania wulkanizowanych elastomerów z zasadniczo nasyconych i bezpostaciowych alfa-olefinowych polimerów i kopolimerów, jako produktów wyjściowych przez reakcję z nienasyconymi związkami, zawierającymi grupy funkcyjne, w obecności inicjatora zdolnego do uwalniania wolnych rodników. Można otrzymywać wulkanizowane elastomery o udoskonalonych właściwościach, jeśli do mieszaniny dodaje się wielofunkcyjnych związków o charakterze zasadowym.

Możliwość uzyskania wulkanizacji tylko przez działanie inicjatorami rodników również opisano, lecz w tym przypadku tworzeniu się wiązań poprzecznych może towarzyszyć pewien rozpad. Jednakże w przypadku omawianych nasyconych polimerów i kopolimerów tworzenie się wiązań poprzecznych jest uprzywilejowa-

wane w porównaniu z rozpadem z powodu zdolności do reagowania atomów wodoru związanych z trzeciorzędowymi atomami węgla. To stanowi przeciwieństwo do tego, co ma miejsce w przypadku kauczuku butylowego, w którym tworzą się w bardzo małym stopniu wiązania poprzeczne, a za to następuje w znacznym stopniu rozpad pierwszorzędowych łańcuchów.

Z drugiej strony jest rzeczą znaną, że nienasycone kauczuki są skłonne, w obecności inicjatorów rodników, takich jak nadtlutki, do tworzenia produktów usieciowanych, prawdopodobnie wskutek tworzenia się wiązań węgla z węglem, między różnymi łańcuchami polimerów spowodowane przez reakcję sprzęgania wolnego rodnika. Można w ten sposób otrzymywać kauczuki posiadające dobre właściwości mechaniczne i bardzo dobre właściwości elastyczne, lecz małą odporność na starzenie się. Jest rzeczą oczywistą, że naturalny kauczuk

i inne w wysokim stopniu nienasycone elastomery (takie, jak kauczuki butadienowo-styrenowe i butadienowo-akrylonitrylowe) mogą dawać produkty usieciowane o wiele łatwiej, niż polimery posiadające niski stopień nienasyce-
nia, tak jak na przykład kauczuk butylowy. Dlatego też mieszaniny polimerów w wysokim stopniu nienasyconych z polimerami o niskim stopniu nasycenia nie są bardzo dogodne do wytwarzania dobrze rozmieszczonych wiązań poprzecznych, w których dwa różnego rodzaju polimery biorą udział w tej samej mierze. W istocie najbardziej zdolne do reagowania makrocząsteczki (te o wysokim stopniu nienasyce-
nia) dążą do reagowania szybko z czynnikami tworzenia się wiązań poprzecznych i nie dopuszczają ich do działania na łańcuchy mniej zdolne do reakcji (o niskim stopniu nienasyce-
nia). Mieszaniny naturalnego kauczuku i kauczuku butylowego nie nadają się na przykład do zadowalającej wulkanizacji.

Stwierdzono, że mieszaniny polimerów o wysokim stopniu nienasyce-
nia, tak jak na przykład naturalny kauczuk z zasadniczo nasyconymi, bezpostaciowymi polimerami i kopolimerami alfa-olefin, w szczególności z kopolimerami ctylenowo-propylenowymi, mogą tworzyć, przez wulkanizowanie w obecności małych ilości inicjatorów rodnika, produkty, które są usieciowane wystarczająco jednolicie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastomeru, polegający na wulkanizowaniu na gorąco mieszaniny liniowego, bezpostaciowego, zasadniczo nasyconego polimeru lub kopolimeru alfa-olefiny z naturalnym kauczukiem i (albo) w wysokim stopniu nienasyconym syntetycznym kauczukiem w obecności inicjatora zdolnego do uwalniania wolnych rodników.

Jeżeli unika się długiego okresu zetknięcia inicjatora rodnika i kauczuku podczas mieszania i jeśli proces jest przeprowadzany przez zmieszanie najpierw inicjatora z samym nasyconym polimerem, otrzymuje się jednorodne z wulkanizowane mieszaniny trwale w zakresie zazwyczaj stosowanych temperatur.

Zgodnie z wynalazkiem można stosować pochodną nadtlenkową lub wodoronadtlenkową polimeru lub kopolimeru jako inicjator rodników.

Przez stosowanie polimeru zawierającego tylko niewiele chemicznie związanych grup nad-
tlenkowych lub wodoronadtlenkowych można uniknąć dodawania innych inicjatorów i uży-

skiwać dobre wyniki wiązania poprzecznego łańcuchów nienasyconych z nasyconymi.

Stwierdzono dalej, że właściwości mechaniczne i elastyczne wulkanizowanych mieszanin naturalnego lub syntetycznego kauczuku z zasadniczo nasyconymi, bezpostaciowymi polime-
rami i kopolimerami alfa-olefin ulegają polepszeniu, jeśli w czasie mieszania dodaje się wraz z inicjatorem rodnika, nienasycony związek, zdolny do wszczepienia się w łańcuch polimeru i posiadający jedną lub większą liczbę grup funkcyjnych, jak na przykład kwas maleino-
wy.

Można również dodawać do mieszaniny małe ilości wielowartościowych związków zasado-
wych, takich jak tlenki metali (ZnO , PbO_2 , MgO) w celu dalszego polepszenia właściwości mechanicznych i elastycznych wulkanizowanych produktów.

Tak zadziwiające polepszenie właściwości elastycznych można wyjaśnić przez zwiększony udział nasyconych makrocząsteczek w tworze-
niu wiązań poprzecznych, spowodowany obecnością wyżej wspomnianych nienasyconych związków, które wszczepiają się w łańcuch nasyconego polimeru.

Te nienasycone związki powinny być dobie-
rane spośród takich, które chociaż są zdolne do reagowania przez działanie wolnych rodników lub do wszczepiania w łańcuchy zawierające ta-
kie wolne rodniki, nie mają same wyraźnej skłonności do polimeryzowania się z tworze-
niem długich łańcuchów lub do reagowania z inicjatorem rodników.

Szczególnie odpowiednie z tego punktu wi-
dzenia są: bezwodnik kwasu maleinowego, kwas maleinowy, i jego estry. Związki te są zdolne do reagowania z wolnymi rodnikami i do kopo-
limeryzacji, lecz wykazują bardzo małą skłon-
ność do tworzenia długich łańcuchów kopo-
limerów.

Przez wszczepienie w cząsteczki nasyconego polimeru mogą one kopolimeryzować z niena-
sasyconymi cząsteczkami i w ten sposób powodu-
ją tworzenie różnych rodzajów usieciowań.

Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się sto-
sując jako inicjator rodników pochodną nad-
tlenkową lub wodoronadtlenkową polimeru lub kopolimeru olefinowego. Powodują one wszcze-
pianie nienasyconego związku karboksylowego i następną kopolimeryzację z nienasyconymi grupami kauczuku. Szczególnie dogodny do te-
go celu jest syntetyczny kauczuk otrzymywany z butadienu.

Fakt, że obydwa rodzaje polimeru biorą udział w tym samym stopniu w tworzeniu wiązań poprzecznych, można udowodnić przez porównanie na przykład właściwości mechanicznych i elastycznych mieszanin naturalnego kauczuku z etylenowo-propylenowym kopolimerem, zawierającym różne ilości naturalnego kauczuku.

Można istotnie zaobserwować ciągłą zmianę właściwości elastycznych mieszanin w całym zakresie między 100% naturalnego kauczuku i 100% kopolimeru (patrz tablica 1).

Tablica 1.

Właściwością produktów otrzymywanych przez wulkanizowanie mieszanin o różnym składzie kopolimeru etylenowo-propylenowego z naturalnym kauczukiem.

Kopoli- mer %	Naturalny kauczuk %	Współczyn- nik elastycz- ności przy 100% wydłu- żenia kg/cm ²	Współczyn- nik elastycz- ności przy 100% wydłu- żenia kg/cm ²
0	100	2	3
30	70	6	10
50	50	10	17
70	30	15	26
100	0	24	40

Mieszanina zawierała następujące składniki wzięte na 100 części wagowych polimeru nadtlenek benzoilu 2 części wagowe kwas maleinowy 9 „ „ ZnO 10 „ „ wulkanizowanie prowadzono w temperaturze 160° przez 30 minut.

Udział kopolimeru etylenowo-propylenowego w tworzeniu wiązań poprzecznych można wykazać przez porównanie wartości granicznej wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku mieszanin zawierających równe części naturalnego kauczuku i kopolimeru wartość ta wynosi 150—200 kg/cm² to jest tego samego rzędu, co naturalnego kauczuku, wulkanizowanego w tych samych warunkach.

Jest rzeczą znaną, że kopolimery etylenowo-propylenowe, wulkanizowane na przykład przez sulfochlorowanie, mają krzywą naprężenie — wydłużenie (przy raczej niskim współczynniku początkowej elastyczności i wysokiej granicznej wytrzymałości na rozciąganie) charakterystycz-

na dla produktów krystalizujących przy rozciąganiu, tak jak naturalny kauczuk.

Mieszaniny kopolimeru z naturalnym kauczukiem wulkanizowane sposobem według wynalazku dają krzywą naprężenie — wydłużenie charakterystyczną dla produktów krystalizujących w czasie rozciągania. To zachowanie jest raczej niespodziewane, gdy weźmie się pod uwagę, że są obecnie dwa różne polimery, które mogą przeszkadzać sobie wzajemnie gdy krystalizują przy rozciąganiu.

Przy zwiększaniu zawartości kopolimeru wzrasta na ogół współczynnik początkowej elastyczności, podczas gdy graniczna wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy rozerwaniu pozostaje na ogół stała. Dlatego można otrzymywać wulkanizowane elastomery, których wartości współczynnika początkowej elastyczności mogą się zmienić w szerokich granicach, bez dodawania nieograniczonych wzmacniających wypełniaczy, takich jak sadza, krzemiany, krzemionka, tlenki, które na ogół zwiększają ciężar właściwy otrzymywanego elastomeru. Tym nie mniej można dodawać wzmacniających wypełniaczy powszechnie stosowanych do kauczuku, zwłaszcza sadzę. Powodują one wzrost współczynnika początkowej elastyczności i granicznej wytrzymałości na rozciąganie i również znacznie zwiększają odporność na starzenie.

Dalsze powiększenie współczynnika elastyczności można uzyskać przez zmianę ilości aktywatora. W celu zwiększenia współczynnika elastyczności korzystnie jest zwiększyć nie tylko ilość inicjatora lecz także i nienasyconego związku, jak to widać z poniższej tablicy, odnoszącej się do mieszaniny równych części naturalnego kauczuku i kopolimeru etylenowo-propylenowego.

Tablica II.

% wagowy nadtlenek benzoilu w stosunku do całości poli- merów	% wagowy kwasu male- inowego w stosunku do całości poli- merów	Współ- czynnik przy 100% wydłuże- niu kg/cm ²	Współ- czynnik przy 200% wydłuże- niu kg/cm ²
2	9	10	17
3	9	12	21
3	13,5	20	30

Inne właściwości elastyczności, takie jak odbojność i histereza, stanowią średnią właściwość dwóch polimerów składowych.

W przypadku mieszanin naturalnego kauczuku z kopolimerami etylenowo-propylenowymi odbojność tych ostatnich jest już dobrą. Dlatego można otrzymywać wulkanizowane elastomery, posiadające bardzo dobre właściwości elastyczności i nadające się do wielu celów.

Główną korzyścią tych mieszanin, w porównaniu z wulkanizowanymi produktami otrzymywanymi z samego naturalnego lub syntetycznego kauczuku, jest ich wybitna odporność na starzenie i utlenianie, podczas gdy ich mechaniczne i elastyczne właściwości są takie same lub tylko nieznacznie niższe.

Oczywiście odporność na utlenianie wzrasta przy powiększaniu ilości nasyconego polimeru w mieszaninie. W mieszaninach o wysokiej zawartości nasyconego kopolimeru etylenowo-propylenowego obecność naturalnego kauczuku znacznie polepsza podatność do obróbki i nadaje właściwości wymagane przy kształtowaniu przedmiotów.

Rysunek przedstawia wykresy naprężenia i wydłużenia otrzymywanych produktów, przy czym naprężenia uwidoczniają rzędne, wydłużenie zaś — spółrzedne. Fig. 1 rysunku dotyczy produktu otrzymanego za pomocą wulkanizacji według niżej podanego przykładu 1, zaś na fig. 2 krzywa a dotyczy produktu według niżej podanego przykładu 2, a krzywa b — produktu według przykładu 3.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Wszystkie ilości podane są w częściach wagowych.

Przykład I. 9 części kwasu maleinowego i 10 części tlenku cynkowego miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym, w temperaturze 60°C z 50 częściami naturalnego kauczuku. W oddzielnym mieszalniku miesza się 2 części nadtlenu benzoilu i 50 części liniowego etylenowo-propylenowego kopolimeru, o ciężarze cząsteczkowym około 200.000 (oznaczonym za pomocą wiskozymetru), zawierającego 43% (w molach) propylenu. Następnie obie mieszaniny razem homogenizuje się aż do otrzymania jednorodnej całości.

Otrzymaną mieszaninę wulkanizuje się w pionowej prasie o zamkniętych formach w temperaturze 160°C, przez 30 minut, pod ciśnieniem 50 kg/cm². Z otrzymanego zwulkanizowanego arkusza odcina się próbki według A S T M 412-51-T, z którym przeprowadza się próby na rozciąganie.

Szybkość rozsuwania uchwytów w aparacie do próby na rozciąganie wynosi 50 mm/min. Wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości:

graniczna wytrzymałość na rozciąganie	204 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	690%
współczynnik przy 200% wydłużenia	17 kg/cm ²

wykres naprężenia-wydłużenia przedstawia fig. 1 na załączonym rysunku.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I miesza się 30 części naturalnego kauczuku i 70 części kopolimeru etylenowo-propylenowego z przykładu I z 2 częściami nadtlenu benzoilu, 9 częściami kwasu maleinowego i 10 częściami tlenku cynkowego, aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny.

Tę mieszaninę wulkanizuje się w pionowej prasie o zamkniętych formach w temperaturze 160°C przez 30 minut pod ciśnieniem 50 kg/cm².

Zwulkanizowany produkt posiada następujące właściwości (oznaczone metodami podanymi w przykładzie I).

graniczna wytrzymałość na rozciąganie	132 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	545%
współczynnik przy 200% wydłużenia	26 kg/cm ²

wykres naprężenie-wydłużenie z krzywą a przedstawia krzywa a (fig. 2) na rysunku.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I miesza się 70 części naturalnego kauczuku i 30 części etylenowo-propylenowego kopolimeru z przykładu I, z 2 częściami nadtlenu benzoilu, 9 częściami kwasu maleinowego i 10 częściami tlenku cynkowego, aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny.

Tę mieszaninę wulkanizuje się w pionowej prasie o zamkniętych formach w temperaturze 160°C, przez 30 minut, pod ciśnieniem 50 kg/cm².

Zwulkanizowany produkt posiada następujące właściwości (oznaczone metodami podanymi w przykładzie I).

graniczna wytrzymałość na rozciąganie	150 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	690%
współczynnik przy 200% wydłużenia	10 kg/cm ²

wykres naprężenie-wydłużenie przedstawia krzywa b (fig. 2) na rysunku.

Przykład IV. 50 części naturalnego kauczuku i 50 części etylenowo-propylenowego kopolimeru z przykładu I miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym w temperaturze 60°C, z 3 częściami nadtlenu benzoilu, 13,5 częściami kwasu maleinowego i 10 częściami tlenku cynkowego aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny.

Tę mieszaninę wulkanizuje się w pionowej prasie o zamkniętych formach, w temperaturze 160°C, przez 30 minut pod ciśnieniem 50 kg/cm². Zwulkanizowany produkt posiada następujące właściwości (oznaczone metodami podanymi w przykładzie I).

graniczna wytrzymałość na rozciąganie	158 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	570%
współczynnik przy 200% wydłużenia	29 kg/cm ²

Przykład V. 50 części naturalnego kauczuku i 50 części etylenowo-propylenowego kopolimeru z przykładu I miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym w temperaturze 60°C, z 5 częściami handlowego nadtlenu kumylu, zawierającego 40% aktywnego nadtlenu dwukumylu, 9 częściami kwasu maleinowego, 10 częściami tlenku cynkowego i 20 częściami sadzy M P C, aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny.

Tę mieszaninę wulkanizuje się w pionowej prasie o zamkniętych formach w temperaturze 160°C, przez 30 minut pod ciśnieniem 50 kg/cm².

Zwulkanizowany produkt posiada następujące właściwości (oznaczone metodami podanymi w przykładzie I).

graniczna wytrzymałość na rozciąganie	150 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	400%
współczynnik przy 200% wydłużenia	53 kg/cm ²

Przykład VI. 50 części naturalnego kauczuku i 50 części etylenowo-propylenowego kopolimeru z przykładu I miesza się w laboratoryjnym mieszalniku walcowym w temperaturze 160°C, z 5 częściami nadtlenu kumylu z przykładu V, 9 częściami kwasu maleinowego i 10 częściami tlenku cynkowego, aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny. Tę mieszaninę wulkanizuje się w pionowej prasie o zamkniętych for-

mach, w temperaturze 160°C, przez 30 minut, pod ciśnieniem 50 kg/cm².

Zwulkanizowany produkt posiada następujące właściwości:

graniczna wytrzymałość na rozciąganie	115 kg/cm ²
wydłużenie przy zerwaniu	480%
współczynnik przy 200% wydłużenia	18 kg/cm ²

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastomeru, znamieny tym, że wulkanizuje się na gorąco mieszaninę liniowego, bezpostaciowego, zasadniczo nasyconego alfa-olefinowego polimeru lub kopolimeru z naturalnym kauczukiem i (albo) w wysokim stopniu nienasyconym syntetycznym kauczukiem w obecności inicjatora zdolnego do uwalniania wolnych rodników.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wprowadza się do mieszaniny nienasycony składnik, posiadający jedną lub większą liczbę kwasowych grup funkcyjnych, zdolny do wszczepiania w łańcuch polimeru.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako nienasycony składnik stosuje się kwas maleinowy, jego ester, bezwodnik kwasu maleinowego, lub mieszaninę dwóch lub większej liczby tych związków.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że wprowadza się do mieszaniny wielowartościowy związek zasadowy.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako wielowartościowy związek zasadowy stosuje się tlenek cynkowy, tlenek ołowiany lub tlenek magnezowy.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że jako inicjator stosuje się organiczny nadtlenek lub wodorotlenek, najkorzystniej nadtlenek benzoilu.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że stosuje się pochodną nadtlenkową lub wodoronadtlenkową polimeru lub kopolimeru.
8. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym,

że najpierw miesza się polimer lub kopolimer z inicjatorem, a następnie dodaje się do mieszaniny kauczuk.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że składniki miesza się w temperaturze około 60°C aż do otrzymania jednorodnej masy i przeprowadza wulkanizowanie przez ogrze-

wanie pod ciśnieniem w temperaturze około 160°C.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

Fig 1

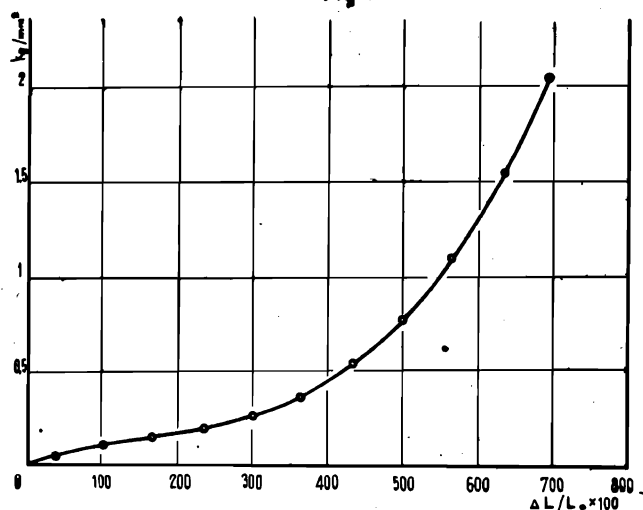


Fig 2

