

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71829

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C08d 1/34

Zgłoszono: 01.09.71 (P. 150 406)

Pierwszeństwo: 03.09.70 Włochy

Int. Cl². C08F 4/04

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób modyfikowania 1,4-cis-poliizoprenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania 1,4-cis-poliizoprenu.

Wiadomo, że wiele syntetycznych homopolimerów i kopolimerów olefinowych i dwuolefinowych ma małą wytrzymałość mechaniczną przed utwardzeniem, co powoduje, że polimery te płyną na zimno i przedmioty z nich wykonane nie zachowują trwale kształtu, a poza tym często pękają podczas procesu ich formowania.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie modyfikowanego 1,4-cis-poliizoprenu nie wykazującego tych wad i mającego wytrzymałość przed utwardzeniem co najmniej równą wytrzymałość naturalnego kauczuku.

Sposobem według wynalazku proces modyfikacji 1,4-cis-poliizoprenu prowadzi się za pomocą bezwodnika kwasu maleinowego w roztworze w rozpuszczalniku węglowodorowym lub ketonowym, w obecności antyutleniacza w podwyższonej temperaturze, bez dostępu tlenu i w obecności katalizatora rodnikowego polimeryzacji.

Jako rozpuszczalniki stosuje się korzystnie węglowodory alifatyczne lub cykloalifatyczne albo ketony alifatyczne, korzystnie n-heptan. Jako antyutleniacz stosuje się znane środki stosowane zwykle do stabilizacji naturalnego kauczuku, a jako katalizatory stosuje się np. azodwuzobutyronitryl albo nadtlenuk dwulauroilowy w ilości 0,05–5% wagowych w stosunku do ilości polimeru. Reakcję modyfikacji prowadzi się korzystnie w temperaturze 70–100°C, w zależności od temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, przy czym stężenie polimeru w roztworze wynosi korzystnie 1–15% wagowych.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach poddając modyfikacji poliizopren o zawartości izomeru 1,4-cis wynoszącej więcej niż 95%, nie zawierającego żel. Właściwości otrzymanego zmodyfikowanego poliizoprenu badano poddając otrzymany produkt reakcji z typowymi utwardzaczami, takimi jak siarka i przyspieszaczami, albo z tlenkami metali, aminami, dwuaminami, trójaminami albo glikolami, przy czym w każdym przypadku uzyskiwano produkt utwardzony. Mieszaniny otrzymywane przez zmieszanie zmodyfikowanego poliizoprenu ze zwykłymi składnikami mieszanek, takimi jak sadza węglowa, oleje i utwardzacze, miały przed utwardzeniem właściwości dynamometryczne znacznie lepsze niż odpowiednie mieszaniny poliizoprenu nie modyfikowanego albo naturalny kauczuk.

Przykład I. 500 g roztworu n-heptanowego zawierającego 3,5% wagowych 1,4-cis-poliizoprenu o zawartości izomeru 1,4-cis wynoszącej 97% i o $[\eta]_{30^\circ} = 4,20$ dl/g, nie zawierającego żelu oraz 1% wagowy antyutleniacza Irganox 1010, ogrzewa się w kolbie o pojemności 1 litra do temperatury 87°C i mieszając w atmosferze azotu traktuje roztworem 3,5 g bezwodnika maleinowego w 15 ml cykloheksanonu. Następnie w ciągu 1 godziny wkrapla się 0,0437 g azodwizobutyronitrylu (ABIBN) rozpuszczonego w 20 ml cykloheksanonu. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin i 15 minut od chwili rozpoczęcia wkraplania ABIBN, po czym chłodzi i koaguluje w 1500 ml etanolu zawierającego 1% Irganox 1010, Koagulat rozpuszcza się w 500 ml n-heksanu i ponownie koaguluje za pomocą 1500 ml etanolu z dodatkiem 1% Irganox 1010, a następnie suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując polimer, którego zawartość żelu w toluenie wynosi 58%.

Otrzymany koagulat daje się rozpuszczać i w postaci błony może być poddawany badaniu analizie w podczerwieni. Wyszyszony polimer zawierający 58% żelu, poddany uplastycznianiu w laboratoryjnym mieszalniku w ciągu 6 minut, staje się całkowicie rozpuszczalny i wykazuje $[\eta]_{30^\circ} = 1,59$ dl/g. Zawartość bezwodnika maleinowego ustalona na drodze analizy w podczerwieni wynosi 11,6% (tablica II).

Z otrzymanego polimeru wytwarza się mieszkankę o następującym składzie: 100 części polimeru, 50 części sadzy gazowej HAP, 3 części kwasu stearynowego i 5 części tlenku cynku i z mieszkanki tej wyłacza się w temperaturze 100°C w ciągu 100 minut próbki i bada ich właściwości fizyczne. Wyniki podane z tablicy III świadczą o tym, że właściwości mechaniczne tych próbek są lepsze niż próbek otrzymanych przy użyciu polimeru nie poddanego modyfikacji według wynalazku czy też przy użyciu naturalnego kauczuku.

Przykład II–VII. Proces prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, stosując warunki podane w tablicy I. Właściwości otrzymanych polimerów i nieutwardzonych mieszanek, wytworzonych z tych polimerów podano w tablicach II i III.

Tablica I
Warunki procesu modyfikowania

Numer Przykładu	Temperatura $^\circ\text{C}$	Czas godziny	Rozpuszczalnik	Stężenie polimeru w roztworze % wagowe	Dodatki w % wagowych w stosunku do polimeru		
					Bezwodnik maleinowy	ABIBN	Irganox 1010
I	87	2 $\frac{1}{4}$	n-heptan	3,5	20	0,25	1
II	88	5	n-heptan	3,5	15	0,25	1
III	85	5	n-heptan	3,5	10	0,25	1
IV	87	5	n-heptan	3,5	5	0,25	1
V	86	4 $\frac{3}{4}$	n-heptan	3,5	2	0,25	1
VI	88	5	n-heptan	3,5	1	0,25	1
VII	89	4 $\frac{1}{2}$	n-heptan	3,5	0	0,25	1

Tablica II
Właściwości zmodyfikowanych polimerów

Numer przykładu	Dodatek bezwodnika maleinowego % wagowe	Po wysuszeniu		Po wysuszeniu i uplastycznieniu w ciągu 6 minut	
		Zawartość żelu % w toluenie	$[\eta]_{30^\circ}$ toluen dl/g	Zawartość żelu % w toluenie	$[\eta]_{30^\circ}$ dl/g toluen
I	11,6	58	—	brak	1,59
II	6,5	58	—	brak	1,44
III	4	—	—	brak	1,59
IV	2,5	40	—	brak	1,40
V	ślady	30	—	brak	1,50
VI	brak	brak	4,30	brak	1,60
VII	—	brak	4,14	brak	1,55

Tablica III
Mechaniczne właściwości nieutwardzonych mieszanek

Numer przykładu	$\eta_{200\%}$ kG/cm ²	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²	Wydłużenie przy rozerwaniu %
I	7,98	23,40	585
II	5,24	17,66	690
III	5,80	14,28	515
IV	5,10	13,16	610
V	4,00	19,50	575
VI	1,70	1,40	400
Poliizopren nie poddany modyfikowaniu	1,50	1	580
Kauczuk naturalny SS.M.R.5	2,50	3,00	610

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania 1,4-cis-poliizoprenu, z n a m i e n n y t y m, że 1,4-cis-poliizopren modyfikuje się za pomocą bezwodnika kwasu maleinowego w roztworze w rozpuszczalniku węglowodorowym lub ketonowym, w obecności antyutleniacza i katalizatora rodnikowego polimeryzacji, w podwyższonej temperaturze.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w roztworze w węglowodorze alifatycznym lub cykloalifatycznym, przy stężeniu 1,4-cis-poliizoprenu wynoszącym 1–15% wagowych.
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora rodnikowego w ilości 0,05–5% wagowych w stosunku do ilości 1,4-cis-poliizoprenu.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator rodnikowy stosuje się azodwuzobutyronitryl.

