



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45576

 Kl. 39 ^{b³, 1/09} ~~25/05~~

Zakłady Chemiczne „Oświęcim“ *)

Oświęcim, Polska

Sposób wytwarzania kauczuku butadienowo-styrenowego

Patent trwa od dnia 2 kwietnia 1960 r.

Kauczuk butadienowo-styrenowy wytwarza się przez kopolimeryzację emulsyjną butadienu ze styrenem. Jako środek inicjujący stosuje się na przykład układ wersenianowo-rongalitowy, a jako środek emulgujący sól sodową kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego zwaną Nekałem. Ilość Nekału, którą w znany sposób używa się do tego celu wynosi ponad 7% w stosunku do ciężaru monomerów.

Tak duże zużycie Nekału poważnie obciąża koszty produkcji zwiększające się jeszcze na skutek trudności w oczyszczaniu ścieków z tego związku. W związku z tym proponowano zastąpić Nekał innym tańszym i mniej kłopotliwym środkiem emulgującym zwłaszcza kalafonią i olejem talowym otrzymywanym jako odpad przy produkcji celulozy. Oba te produkty

dają dobrze emulgujące mydła sodowe. Jednakże mydła te nie nadają się do emulsyjnej polimeryzacji butadienu ze styrenem, ponieważ w danych warunkach same wchodzą w reakcję i stanowią inhibitory procesu polimeryzacji wskutek obecności sprężonego podwójnego wiązania kwasu abietynowego zawartego w mydle. W celu usunięcia tej niedogodności dokonuje się przemianę tego kwasu w kalafonii polegającą na katalitycznym uwodornieniu wodorem albo na katalitycznym przegrupowaniu prowadzącym do aromatyzacji jednych cząsteczek z wydzielaniem wodoru przylączającego się do podwójnego wiązania innych cząsteczek, co znane jest pod nazwą dysproporcjonowania lub modyfikowania kalafonii i szeroko stosowane. Mydła ze zmodyfikowanej kalafonii używa się przy produkcji kauczuku butadienowo-styrenowego. Katalityczna przeróbka kalafonii jest skomplikowana i kosztowna, wobec czego mydła kalafoniowe wolne od

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Edward Grzywa i mgr inż. Jerzy Kopytowski.

kwasu abietynowego są znacznie droższe od mydeł zawierających abietynian.

Stwierdzono, że mydła z surowej kalafonii można stosować do procesu wytwarzania kauczuku butadienowo-styrenowego, jeżeli wprowadza się je do emulsji w stadium już dostatecznie zaawansowanej polimeryzacji, to jest po osiągnięciu co najmniej 20% spolimeryzowania monomerów, wówczas bowiem mydło spełnia tylko rolę emulgatora, zaś jego właściwości inhibicyjne nie wpływają szkodliwie na proces polimeryzacji. Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu polimeryzacji butadienu ze styrenem w obecności Nekalu użytego w ilości 2,4—4 części wagowych na 100 części monomerów, a po osiągnięciu stopnia spolimeryzowania co najmniej 20% wprowadza się jako emulgator mydło z surowej kalafonii. Wynalazek umożliwia zmniejszenie stosowanej dotychczas ilości Nekalu przez zastąpienie jego części mydłem z surowej kalafonii, co znacznie obniża koszty i upraszcza produkcję kauczuku.

Przykład. Do 1650 ml wody zmiękczzonej dodano 1,3 g stałego wodorotlenku potasowego i 5 g kwasu stearynowego i podgrzewano w celu zmydlenia kwasu do 40—60°. Do otrzymanego roztworu dodano 20% roztwór dwubutylo-naftalenosulfonianu sodowego w ilości 141 ml oraz 17 ml 30%-wego roztworu soli sodowej 6,6'-dwusulfonaftylometanu jako dyspergatora. W otrzymanym roztworze rozpuszczono 2 g rongalitu, po czym ustalono wartość pH na 10,5—11,0 przez dodatek kilku kropel stężonego roztworu wodorotlenku potasowego. Niezależnie od tego w drugim naczyniu rozpuszczono 5 g siarczanu żelazawego 7-mio wodnego i 0,6 g wersenianu dwusodowego.

Do autoklawu o pojemności 5 l zaopatrzonego w mieszadło ramowe i płaszcz chłodzony solanką wprowadzono pierwszy z wymienio-

nych roztworów wodnych, a po schłodzeniu do 5° dodano drugi roztwór wodny oraz 300 g styrenu z dodatkiem 5 g 50% roztworu terpen-tynowego hydronadtlenku pinanu. Autoklaw zamknięto i wtłoczono 790 g 95%-wego buta-dienu. Po odgazowaniu reaktora w celu usunięcia powietrza prowadzono reakcję podczas mieszania przy temperaturze 5°, kontrolując co pół godziny stopień przereagowania. Po około 2 godzinach stwierdzono stopień prze-reagowania wynoszący 24°. Wówczas wprowa-dzono roztwór mydła z niemodyfikowanej ka-lafonii. Roztwór ten przygotowany uprzednio w sposób następujący. Do 200 ml wody zmie-kczzonej dodano 6,4 g wodorotlenku potasowego i 40 g niemodyfikowanej kalafonii oraz zmy-dlono przy temperaturze około 40°, po czym schłodzono do 5°. Po dodaniu roztworu mydła kalafonii proces prowadzono dalej aż do osią-gnięcia po następnych przeszło dwóch godzi-nach przemiany wynoszącej 60%. Wówczas do-dano w celu zatrzymania dalszego procesu 2%-wego roztworu dwumetylo-dwutiotartami-nianu sodowego, odgazowano przez destylację nieprzereagowane monomery oraz zadano an-tyutleniaczem w ilości 3% w przeliczeniu na otrzymany kauczuk. Z otrzymanego w ten spo-sób lateksu zawierającego około 19% kauczuku, kauczuk wytrącono 20%-wym roztworem chlorku sodowego z 1%-wym kwasem siar-kowym.

Z wysuszonego kauczuku sporządzono mie-szanekę gumową, którą poddano wulkanizacji i badaniom fizykomechanicznym według obo-wiązujących norm. Równolegle przeprowadzono te same badania z gumą wulkanizowaną otrzy-maną z analogicznych mieszanek, do których wchodził dla porównania kauczuk otrzymany przy zastosowaniu 7%-wego dodatku Nekalu i kauczuk otrzymany przy użyciu kalafonii mo-dyfikowanej. Wyniki tych badań zestawiono poniżej.

Wyszczególnienie badań

Guma wulkanizowana
przygotowana w identyczny sposób przy za-
stosowaniu kauczuku otrzymanego:

	1 w sposób według wynalazku	2 przy użyciu 7% Nekalu	3 przy użyciu kala- foni modyfikowa- nej
1. Wytrzymałość na rozerwanie kg/cm ²	227,0	244,0	221,0
2. Wydłużenie przy zerwaniu w %	632	579	420

3. Sklejalność warstw w kg/cm	6	próbka nie rozwarstwia się	93	próbka nie rozwarstwia się	108
4. Temp. na aparacie DPGI w °C	103				
5. Wytrzymałość na wielokrotne zginanie według de Mattia — log C	2,66		2,0		2,5
6. Współczynniki starzenia met. Geera przy 70°C		dla R_r^t w %	L_r^t	R_r^t w %	L_r^t
	14 dni	4,3	19	11,5	36
	21 dni	6,7	33	16,1	43
	28 dni	6,4	22,7	20	22
				28	36,6

Jak widać z powyższego zestawienia porównawczego, kauczuk otrzymany w sposób według wynalazku posiada równorzędne własności z kauczukami otrzymanymi według sposobów znanych, a nawet pod względem niektórych własności jak sklejalność lub odporność na starzenie, przewyższa te kauczuki. Natomiast koszt wytwarzania kauczuku według wynalazku jest niższy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kauczuku butadienowo-styrenowego metodą kopolimeryzacji w stanie

emulsji przy zastosowaniu układu inicjującego werseniano-rongalitowego oraz Neku jako środka emulgującego, znamienny tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w obecności Neku w ilości 2,4—4 części wagowych na 100 części monomerów, aż do osiągnięcia stopnia polimeryzacji wynoszącego co najmniej 20%, po czym dodaje się jako środek emulgujący mydło z surowej kalafonii i postępuje się dalej w znany sposób.

Zakłady Chemiczne „Oświecim”

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel,
rzecznik patentowy