

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Opis SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY

65546

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.VIII.1966 (P 116 001)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.VII.1972

Kl. 39 b³, 1/09

MKP C 08 d, 1/09

UKD

Współtwórcy wynalazku: Eligia Turska, Jerzy Kopytowski, Stanisław Gibiński,
Barbara Krogulecka

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób polimeryzacji emulsyjnej butadienu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji emulsyjnej butadienu i jego kopolimeryzacji ze związkami winylowymi.

Polibutadien lub jego kopolimery ze związkami winylowymi posiadają ważne znaczenie przemysłowe. Polimery te mogą być otrzymywane drogą polimeryzacji emulsyjnej lub rozpuszczalnikowej.

Produkty otrzymywane przez polimeryzację emulsyjną wykazują przewagę nad polimerami otrzymywanymi drogą polimeryzacji rozpuszczalnikowej, głównie takich własności, jak odporność wyrobów na poślizg, małą zależność strat histerezy od temperatury, odporność na ścieranie i inne. Pozwala to stosować polibutadien emulsyjny do produkcji opon dla praktycznie wszystkich rodzajów pojazdów mechanicznych. Szczególnie cenne własności posiadają polimery butadienu o wysokim ciężarze cząsteczkowym, które mogą być napełniane olejem od 37,5 do 100 części wagowych na 100 części wagowych polimeru.

Otrzymywanie jednak polibutadienu emulsyjnego znanyymi sposobami o tak korzystnych własnościach, jest w skali przemysłowej trudne i wymaga prowadzenia procesu polimeryzacji do stosunkowo niskich stopni przemiany, przy zastosowaniu specjalnie dobieranych regulatorów ciężaru cząsteczkowego i określonych sposobów ich dozowania. Średnia wartość ciężaru cząsteczkowego oraz kształt krzywej rozrzutu ciężarów cząsteczkowych poszczególnych frakcji polimeru, decyduje o własnościach danego polimeru. Parametry te zależą od stosunków stężeń regulatora i monomeru w cząsteczce mo-

2

nomero-polimerycznej oraz stosunku stałych szybkości reakcji wzrostu i reakcji przekazywania łańcucha.

W znanych metodach polimeryzacji butadienu lub jego kopolimeryzacji ze związkami winylowymi stosuje się wiele praktycznych sposobów ustalania ciężaru cząsteczkowego powstającego polimeru. Jednym z nich jest dobór właściwego regulatora ciężaru cząsteczkowego. Regulator ten dobiera się pod względem jego własności, biorąc pod uwagę stałą przeniesienia łańcucha a regulację procesu polimeryzacji prowadzi się przez zmianę stężenia regulatora w układzie polimeryzacyjnym w czasie procesu. Najczęściej, jako regulatory stosuje się merkaptany o określonej długości łańcucha węglowodorowego. Zbyt długi łańcuch węglowodorowy ogranicza bowiem rozpuszczalność merkaptanów w nasyconej monomere polimeryzującej cząsteczce.

Znane sposoby dodawania merkaptanów polegają na dozowaniu ich do autoklawu polimeryzacyjnego w formie roztworów w monomerze, na przykład w styrenie lub w rozpuszczalnikach organicznych, na przykład w benzenie lub toluenie, względnie w formie naturalnej. Ilość rozpuszczalników organicznych nie przekracza jednak 1 części rozpuszczalnika na 100 części monomerów, co również nie rozwiązuje zagadnienia rozpuszczalności regulatora w polimeryzującej cząsteczce. W związku z tym, stosuje się regulatory o innej budowie, ale zmienia się stosunki stężeń drogą dozowania ich małymi porcjami w poszczególnych stadiach procesu.

Stosowane sposoby nie były jednak w stanie, w sposób istotny, zmienić stosunków stężeń monomeru do re-

gulatora w cząsteczce monomero-polimerycznej. Podstawowa niedogodność dotychczasowych metod szczególnie jaskrawo przejawia się przy wyższych stopniach przemiany monomerów. Wtedy zawartość monomeru, a więc i regulatora w cząsteczce monomero-polimerycznej szybko ulega zmniejszeniu, co powoduje wzrost reakcji wtórnych, takich jak rozgałęzienie i usieciowanie polimeru, mających zasadniczy wpływ na pogorszenie własności produktu. W związku z tym, polimeryzację butadienu i jego kopolimerów prowadzi się do 60–65% przemiany, uzyskując nienajlepsze własności polimeru a szczególnie pogorszone własności dynamiczne.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niekorzystnych reakcji przebiegających w procesie polimeryzacji emulsyjnej butadienu i jego kopolimerów oraz kierowanie w szerokim zakresie stosunkami stężeń monomeru do regulatora w cząsteczce monomero-polimerycznej.

Sposób polimeryzacji emulsyjnej butadienu i jego kopolimerów według wynalazku, polega na wprowadzeniu do układu, inertnego w sensie kinetycznym rozpuszczalnika. Ponieważ potencjały chemiczne dla monomerów i ogólnie dostępnych rozpuszczalników węglowodorowych niewiele się między sobą różnią, w cząsteczce monomero-polimerycznej można utrzymywać zmieniane w zależności od receptury stosunki stężeń monomeru do regulatora i w sposób istotny wpływać na ciężar cząsteczkowy i krzywą rozrzutu otrzymywanego polimeru, szczególnie przy wysokich stopniach przemiany monomeru.

Według wynalazku, proces polimeryzacji emulsyjnej prowadzi się na znanych recepturach redukcyjno-utleniających, w których reduktorami są kompleksy żelazowe, na przykład wersenianu dwusodowego lub pirofosforanu potasowego i rongalitu, a inicjatorami — nadtlenki lub hydronadtlenki. Wprowadzanie rozpuszczalników organicznych możliwe jest praktycznie do wszystkich przemysłowo stosowanych receptur z zastosowaniem emulgatorów, jak sole kwasów tłuszczowych, sole kwasów żywicznych, sole kwasu dwubutylosulfonaftalenowego i innych. Po sporządzeniu emulsji, proces polimeryzacji prowadzi się do 10–30% przemiany monomeru, w zależności od stosowanego emulgatora i kinetyki procesu, po czym dodaje się rozpuszczalnik organiczny w ilości od 1 do 250 części wagowych na 100 części wagowych monomerów.

W sposobie według wynalazku mogą być stosowane jako rozpuszczalniki węglowodory aromatyczne, jak benzen i jego pochodne, węglowodory alifatyczne lub cykliczne, jak heksan lub cięższe frakcje z destylacji ropy naftowej, a w szczególności hydrolorafinowane lub hydroreformowane jej produkty. O wyborze rozpuszczalnika dla każdego konkretnego przypadku decyduje jedynie jego wpływ na kinetykę procesu oraz rozpuszczalność w nim polimeru, regulatora i inicjatora. Po dodaniu rozpuszczalnika proces prowadzi się dalej do 60–90% przemiany monomerów, stopuje przy pomocy znanych stoperów polimeryzacji, na przykład dwumetylodwutiokarbaminianu sodu, stabilizuje antyutleniaczami, odpędza w znanych agregatach degazacyjnych pozostały monomer i rozpuszczalnik, które zwraca się do ponownego zużycia. Z uzyskanego lateksu wydziela się kauczuk znanymi sposobami.

Opracowany według wynalazku sposób polimeryzacji emulsyjnej butadienu i jego kopolimerów ze związkami winylowymi charakteryzuje się ciągłością procesu tech-

nologicznego i szeregiem dodatnich cech technicznych i ekonomicznych. Proces może być prowadzony do wyższych stopni przemiany monomeru, co zmniejsza straty monomerów w procesie degazacji, zmniejsza koszty eksploatacyjne zateżania i sprężania powrotnego butadienu.

Opracowany według wynalazku sposób pozwala na otrzymywanie nieusieciowanych polimerów przy niższych dozowaniach regulatora. Wysokie ciężary cząsteczkowe oraz właściwy dla danych celów rozrzut ciężaru cząsteczkowego, umożliwia wypełnianie w wysokim stopniu otrzymanego polimeru olejami, dla szczególnych przypadków osiągając 100 części oleju na 100 części polimeru. Opracowany według wynalazku sposób polimeryzacji butadienu może być również zastosowany do przeprowadzenia procesu kopolimeryzacji butadienu z monomerami winylowymi, takimi jak styren, akrylonitryl, chlorek winylu.

Przykład I. Polimeryzację przeprowadza się w reaktorze o pojemności 5 l, chłodzonym przepływającą w płaszczu solanką. W celu przeprowadzenia porównania przebiegu procesu polimeryzacji, badano równolegle układ standartowy oraz drugi, zawierający rozpuszczalnik. Reaktor standartowego polibutadienu.

Do reaktora wprowadza się 2140 ml wody zmiękczonej, 200 g 18%-wego roztworu mydła potasowego dysproporcjonowanej kalafonii, 80 g 1%-wego (w przeliczeniu na wersenian dwusodowy) roztworu aktywatora, 25 g 2%-wego roztworu rongalitu oraz dodaje się 1 g dodecylomerkaptanu i 1 g chloroparafiny zawierającej 40% związanego Cl. Reaktor schładza się do +3°C, wprowadza z dozownika oczyszczony butadien w ilości 1000 g, po czym przez dozownik podaje się 50 g 18%-wego mydła, zawierającego 1,5 g hydronadtlenku p-mentanu. Temperaturę doprowadza się do +5°C i prowadzi proces polimeryzacji do 60% 70%, 90% konwersji.

Lateks stopuje się 1%-wym roztworem dwumetylodwutiokarbaminianu sodu w ilości około 200 ml oraz odpędza niespolimeryzowany butadien. Lateks koaguluje się 25%-wym roztworem NaCl w ilości około 2 l oraz 2%-wym kwasem siarkowym w ilości około 500 ml, filtruje, po czym przemywa na filtrze gorącą, lekko zalkalizowaną ługiem sodowym wodą zmiękczoną. Kauczuk suszy się w świetle podczerwonym. W suchym kuczuku oznacza się zawartość żelu, plastyczność i inne własności fizyko-mechaniczne. Reaktor polibutadienu z rozpuszczalnikami.

Do reaktora wprowadza się 2140 ml wody zmiękczonej, 200 g 18%-wego roztworu mydła potasowego dysproporcjonowanej kalafonii, 80 g 1%-wego (w przeliczeniu na wersenian dwusodowy) roztworu aktywatora, 75 g 2%-wego roztworu rongalitu. Reaktor schładza się do +3°C, wprowadza z dozownika oczyszczony butadien w ilości 1000 g, po czym przez dozownik podaje się 50 g 18%-wego mydła, zawierającego 1,5 g hydronadtlenku p-mentanu. Temperaturę doprowadza się do +5°C i proces prowadzi się do 25% konwersji butadienu, po czym dodaje się 570 ml benzenu, zawierającego 1 g dodecylomerkaptanu i 1 g chloroparafiny zawierającej 40% związanego Cl. Proces dalej prowadzi się do 60%, 70%, 90% konwersji. Z gotowym lateksem postępuje się jak w próbie ze standartowym polibutadienem.

Przykładowe wyniki zebrano w tablicy

Reaktor	Czas reakcji w godzinach				Charakterystyka	
	2	4	6	8	Defo g	% żelu
standartowy z roz- puszczal- nikiem	% konwersji				5200,0	65,0
	15	35	55	—		
	17	32	52	72,5	4000,0	0,0

Otrzymany polimer walcowano po wstępnym spęcznieniu z olejem oraz wykonano niektóre badania fizyko-mechaniczne sporządzonych mieszanek na następującej recepturze:

Receptura	1	2
	części wagowe	części wagowe
Kauczuk standartowy	100	—
Kauczuk z rozpuszczal- nikiem	—	100
Sadza „CK4”	45	45
Stearyna	2	2
Biel cynkowa	5	5
Siarka	1,8	1,8
Przyspieszcz HBS	1	1

Zawartość oleju w badanych próbkach wynosiła 33,3% wagowych.

Wyniki badania własności przedstawiono w tablicy

Własności fizyko-mechaniczne	1	2
Wytrzymałość na rozerwanie w kg/cm ²	97	166
Wydłużenie względne w %	250	420
Elastyczność w % wg Schoba	40	38
Test de Mattia do 12 mm w tys. cykli	0	169

Przykład II. Polimeryzację prowadzono z udziałem dwóch monomerów, butadienu i styrenu. Ze względu na wysoki stopień przemiany, do którego prowadzono proces, mając na uwadze współczynnik reaktywności, butadien do procesu dozowano dwa razy, to jest na początku reakcji i po osiągnięciu 60% konwersji. Podobnie jak w przykładzie I badano równolegle układ stan-

dartowy oraz drugi, zawierający rozpuszczalnik. Reaktor standartowego polimeru.

Do reaktora wprowadza się fazę wodną w ilości 1930 g, składającą się z 40 g mydła potasowego dysproporcjonowanej kalafonii, 10 g mydła potasowego kwasu stearynowego, 3 g leukanolu i wody, po czym dodaje się 60 g 1%-wego roztworu aktywatora (w przeliczeniu na wersenian sodowy), przy czym stosunek wersenianu sodowego do siedmiowodnego siarczanu żelazowego wynosi 1,7 : 1, a następnie 75 g 2%-wego roztworu rongalitu.

Merkaptan dodecylowy, w ilości 1,5 g rozpuszcza się w 70 g styrenu i dodaje w trakcie mieszania do reaktora. Temperaturę w reaktorze obniża się do +3°C, po czym dodaje się 600 g oczyszczonego butadienu, 30 g 5%-wego roztworu hydronadtlenku p-mentanu w styrenie. Temperaturę doprowadza się do +5°C i prowadzi proces do 60% konwersji monomerów, po czym dodaje się 100 g butadienu i prowadzi reakcję do 80% globalnej przemiany monomerów. Następnie proces stopuje się 1%-wym roztworem dwumetylodwutiokarbaminianu sodu, dodaje antyutleniacze i koaguluje 25%-wym roztworem NaCl, z dodatkiem 2%-wego kwasu siarkowego w ilościach jak w przykładzie I. Polimer przemywa się gorącą wodą, filtruje i suszy. Reaktor polimeru z rozpuszczalnikiem.

Stosuje się recepturę jak w próbie z reaktorem standartowym, z tą różnicą, że przed dodaniem butadienu wprowadza się do reaktora 250 g benzenu.

Otrzymane polimery poddano badaniu i uzyskane wyniki zestawiono w tablicy.

Reaktor	standar- towy	z roz- puszczal- nikiem
Zawartość żelu	70,0	0,0
Plastyczność wg Moneya	156	80
Wytrzymałość na rozerwanie w kg/cm ²	167	230
Elastyczność w % wg Schoba	37	41

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji emulsyjnej butadienu lub jego kopolimeryzacji ze związkami winylowymi w temperaturach od 0°C do 20°C wobec znanych układów redukcyjno-utleniających, **znamienny tym**, że po uzyskaniu co najmniej 10% przemiany monomerów do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się rozpuszczalnik organiczny w ilości od 1—250 części wagowych na 100 części wagowych monomerów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej ciekłe w warunkach procesu węglowodory aromatyczne lub alifatyczne lub cykliczne lub ich pochodne, zazwyczaj benzen lub heksan.