

Extendált butadien-stirol elasztomer részleges
katalitikus depolimerizációja.

Doktori értekezés.

132 8

Irta és a Szegedi József Attila Tudományegyetem Természet-
tudományi Karához benyújtotta

Sprung János
okl. vegyész

Szeged 1968.



Diss. B 521



E munka feltételeinek megteremtéséért
Horváth László vezérigazgatónak, az elméleti utmutatásért Dr. Szántó Ferenc
tanszékvezető docensnek, a gyakorlati
támogatásért Vad László gyárvezetőnek
tartozom köszönettel.

1968. február.

A szerző.

T a r t a l o m

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Katalitikus depolimerizáció	2
2.1.1. Depolimerizáció	2
2.1.2. Lebontószerek	4
2.2. Olajos extendálás	5
2.2.1. Extendálás	5
2.2.2. Ásványolajok	6
2.3. A két eljárás kombinációja	6
3. Kisérleti anyagok és módszerek	7
3.1. Kisérleti anyagok	7
3.2. Kisérleti módszerek	8
3.2.1. Szakítószilárdság meghatározása	8
3.2.2. Defoe-plaszticitás meghatározása	8
3.2.3. Technológiai viselkedés meghatározása	8
4. Kisérleti eredmények és azok értékelése	10
4.1. Az extendálás optimális mértékének megállapítása	10
4.2. Plasztikálás katalitikus depolimerizáció és olajos extendálás kombinációjával	14
4.2.1. Plasztikálás Renacit V. és extendálás kombinációjával	15
4.2.2. Plasztikálás Renacit IV. és extendálás kombinációjával	17
4.3. A Renacit IV. hatástalanítása	20
5. Összefoglalás	23
6. Irodalomjegyzék	25

Extendált butadien-stirol elasztomer részleges
katalitikus depolimerizációja.

1. Bevezetés.

A magas polimerizációs foku butadien-stirol elasztomerek /Defoe érték 2000 felett/ nem eléggé plasztikusak ahhoz, hogy azokat közvetlenül fel lehessen dolgozni, miértis azokat megelőzőleg valamely plasztikálási műveletnek kell alávetni.

A plasztikálás egyik kiviteli módja a depolimerizáció - célszerűen katalitikus uton - azaz az elasztomerláncok eltördelése.

A másik lehetséges plasztikálási módszer az olajos extendálás, ahol az első módszerrel ellentétben a szénhidrogén láncok épségben tartása mellett a szükséges plasztikusságot olajjal való dúsítással /extendálással/ biztosítják.

Jelen munka a két plasztikálási eljárás között fennálló elvi ellentmondás ellenére azok kombinációs lehetőségét kívánja felderíteni.

2. Irodalmi áttekintés.

2.1. Katalitikus depolimerizáció.

2.1.1. Depolimerizáció.

Magas polimerizációs foku butadien-stirol elasztomerek a keverőgépben fellépő mechanikai- és hő-

hatásra csak igen lassan depolimerizálódnak. Megfelelő katalitikus lebontószerek azonban ezt a leépülési folyamatot olymértékben meggyorsítják, hogy a kívánt plasztikusság 10-15'-es 100 C° felett történő keverés hatására bekövetkezik. Az ilyen katalitikusan depolimerizált termék molekulasuly-megoszlása azonban igen tág, ami az elasztomer plasztikus viselkedése szempontjából nem hátrányos ugyan, de a vulkanizált, térhálósított elasztomer tulajdonságaira igen káros: Flory alapvető kutatásai szerint ugyanis egy bizonyos küszöbértéknél rövidebb molekulaláncok a vulkanizációs reakcióban nem vesznek részt, a térhálóba nem épülnek be, ami a vulkanizátum fizikai tulajdonságait értelemszerűen lerontja.

A kritikus lánc hossz Flory alábbi képletéből adódik:

$$\log \eta = 3.4 \log Z_w + K, \quad \text{ahol}$$

$$\eta = \text{viszkozitás}$$

$$Z_w = \text{a láncban lévő C-atomok átlag száma}$$

$$Z_w = \frac{M_w}{M_0}, \quad \text{ahol } M_w = \text{átlag mólsúly}$$

$$M_0 = 1 \text{ láncszemre eső átlagsúly}$$

$$K = \text{hőmérséklettől függő tag}$$

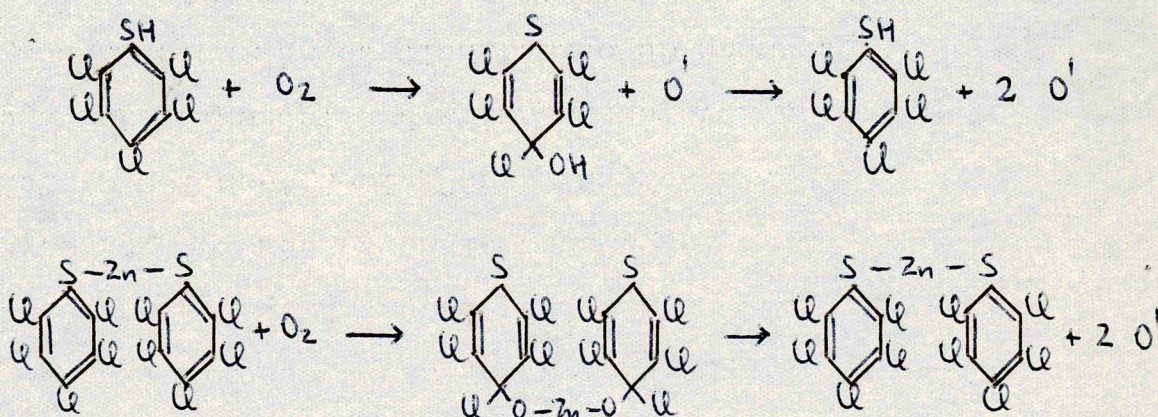
Fenti egyenlet grafikusan ábrázolva egyenest ad, mely azonban csökkenő Z_w irányban egy pontban

megtörik, mely töréspont a Z_c kritikus láncossz-
nak felel meg. Ez alatt η a Z-nek egy kisebb
/ < 3.4 / hatványával arányos. Ahol az egyenlet ér-
vényes, ott az anyag elasztomer, azon alul gyakor-
latilag lágyító. Butadien-stirol elasztomernél a
kritikus láncossz kb 1000 C-atomos lánc, kb
17,000-es molekulasúllyal.

2.1.2. Lebontószerek.

A korszerű gumiipari katalitikus lebontószere-
ket két fő csoportba lehet osztani: egyrészt aro-
más merkaptánok, másrészt ezek fémsói, vagyis aro-
más merkaptidek.

A két csoport egy-egy legismertebb képviselője
a pentaklórtiofenol, illetve a pentaklórtiofenol
Zn-sója. Katalitikus működésmechanizmusuk szerint
a mindenkor jelenlévő oxigént nascens állapotba
hozzák:



A két csoport között hatékonyság szempontjából lényeges különbség, hogy amíg a növényi kaucsukot mindkét csoportba tartozó anyagok bontják, addig a butadien-stirol elastomereket gyakorlatilag csak a merkaptánok bontják. A butadien-stirol elastomerekre a merkaptidek gyakorlatilag hatástalanok, minden bizonnyal azért, mert azok oldhatósága az elastomerben igen csekély. Így tehát a pentaklór-tiofenol /márkanéve Renacit V/ vagy pl. a xylil-merkaptán /márkanéve RPA.3./ lebontják a butadien-stirol elastomert, de ezek Zn-sói /márkanévükön Renacit IV, illetve RPA.5./ arra gyakorlatilag hatástalanok és így nem is használatosak.

2.2. Olajos extendálás.

2.2.1. Extendálás.

Az extendálásnál a butadien-stirol elastomer azáltal válik plastikussá, hogy az elastomerbe ásványolajat kevernek be. Molekulalánc-tördelés ez esetben gyakorlatilag nincs, hiszen lebontószer nélkül az elastomer a keverőgépben gyakorlatilag nem depolimerizálódik /lásd 2.1.1. pont/, sőt maga az adagolt olaj csusztató hatása is védelmet nyújt a molekulalánc tördeléssel szemben. A dúsító olaj tehát biztosítja a plastikusságot, ugyanakkor az

elasztomer megtartja eredeti magas polimerizációs fokát, ez biztosítja a vulkanizátum jó fizikai tulajdonságait a viszonylag magas /inkluzíve 20-40 %/ olaj-tartalom ellenére. Mégis ezen extendált polimer alkalmazása csak a kevésbé kényes gyártástechnológiai gumiárak előállításánál tudott elterjedni, amit éppen a megdolgozási nehézségek indokolnak. Ezek viszont a magas polimerizációs fok értelemszerű következményei.

2.2.2. Ásványolajok.

A dúsító ásványolajokkal szemben támasztott fő követelmények a $2,5 \text{ E}^\circ$ feletti viszkozitás 100 C° -on, a gumiméreg-mentesség, valamint az, hogy 180 C° alatti illékony frakciót ne tartalmazzanak. Az ásványolaj jellege nem alapvető fontosságu, mégis az aromás és nafténes jellegűeket előnybe helyezik a paraffinos jellegűekkel szemben. Ilyenek pl. a nemzetközileg ismert Naftolén ZD vagy Circosol 2XH márkajelzésű külföldi aromás ásványolaj származékok, de ezekkel közel egyenértékű a hazai "extrakciós olaj", mely a xylilos vagy furfurolos extrahálás visszamaradó terméke.

2.3. A két eljárás kombinációja.

A katalitikus lebontás hátránya tehát a tág mole-

kulasuly eloszlásból származó csökkent fizikai érték-szint, az olajos extendálás hátránya viszont a töké-letlen technológiai viselkedés.

A két eljárás kombinációjára irodalmi utalás nincs, amit érthetően magyaráz a két eljárás közötti elvi ellentmondás, hiszen kézenfekvőnek tűnik, hogy depoli-merizáció és extendálás együttes alkalmazása /"két bőr egy rókáról"/ nagymértékben le kell hogy rontsa a vég-termék minőségét.

3. Kísérleti anyagok és módszerek.

3.1. Kísérleti anyagok.

Butadien-stirol elasztomer	: Buna S.3. MSZ 13595
Extrakciós olaj	: Gumiipari lágyítók OGVHSZ 5/2-64
HAF-korom	: High abrasion furnace /ma- gas kopásállóságu kemence- korom/, ASTM B.1765-65
Stearinsav	: Technikai sztearin II MSZ 3733
Kén	: Kénpor gumiipari célra VEM.Sz.Sz.83.
Vulkacit CZ	: N-Ciklohexyl-2-benzothiazil- szulfenamid
ZnO	: Horganyfehér I. MSZ 813

Renacit V. : Pentaklórthiofenol
Renacit IV. : Pentaklórthiofenol Zn-sója

3.2. Kísérleti módszerek.

3.2.1. Szakítószilárdság meghatározása.

MSZ 489 /Tömör lágygumi húzófeszültség-nyúlás vizsgálata./

3.2.2. Defoe-plaszticitás meghatározása.

MSZ 18802 /Kaucsuk képlékenységeinek vizsgálata./

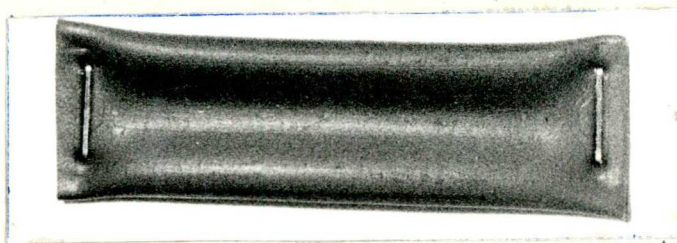
3.2.3. Technológia viselkedés meghatározása.

A technológiai viselkedés extrudálási próba alapján nyert elbírálást: A keverékekből extrudált tömlők felületi simaságát értékeltük és osztályoztuk az alábbi minősítés szerint, mely jelen kísérletsorozat számára tehát etalon-sornak minősül:

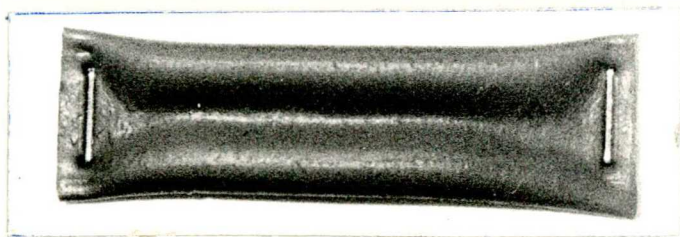
./.

Fokozat:

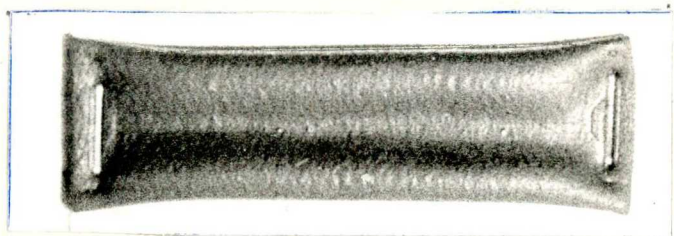
1.



2.



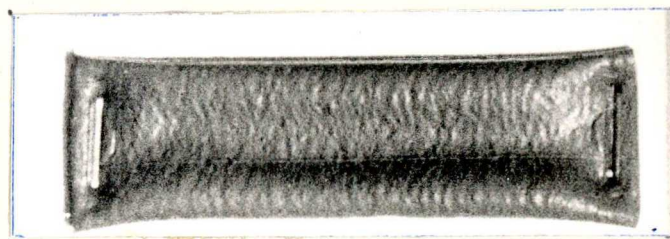
3.



4.



5.



4. Kísérleti eredmények és azok értékelése.

4.1. Az extendálás optimális mértékének megállapítása.

A kísérlet célja az extendálás optimális mértékének elsődleges általános tisztázása, különös tekintettel a vulkanizátum minőségére és a keverőkapacitásra, mely utóbbi szempont a kivitelezés tekintetében igen jelentős.

A kísérletet 2,5 literes Banburyban bonyolítottuk az alábbiak szerint. /A beadagolt mennyiségeket a komponensek fajsúlya determinálta./ Az első keverési lépésben 100 sr. butadien-stirol elasztomert különböző mennyiségű extrakciós olajjal extendáltunk /10 sr.-enkénti lépcsőkkel 0-100 sr.-ig/, majd a második lépésben ezen különböző olajtartalmu extendált termékek összsúlyára számított 50 % HAF kormot kevertünk be, s végül a harmadik lépésben mindegyik keveréket annyi olajjal és korommal egészítettük ki, hogy végső összetételük azonosan 100 sr. elasztomer + 100 sr. extender + 100 sr. korom legyen. /Az összesen 30 sr.-t kitevő szükséges vulkanizáló ágenseket - kén, gyorsító, zsírsav, ZnO - az utolsó keverési műveletnél kevertük be./ Mértük minden keverék keverési idejét, s ezeket súlyarányuknak megfelelően összegeztük, mértük továbbá a vulkanizátumok fizikai tulajdonságait, elsősorban a szakítási szilárdságot.

Az 1. sz. táblázat és 1. sz. grafikon szemléltetik a kísérletek lefolytatását, valamint a kapott szilárdsági eredményeket és az össz keverési időket.

Megállapítható, hogy mind az optimális szilárdsági értékek, mind a kedvező keverési össz idők kb a közepes extendálási tartományba esnek. E két szempont együttes mérlegelése alapján a kombinatív lebontási kísérletekhez a 100 elasztomer + 50 olaj extendálási arány lett alapul véve.

1. sz. táblázat

Az extendálás különböző módjai, valamint a kapott jellemző adatok.

Keverék jele	Keverési lépés						Keverési részeitők perc	Összkeve- részi idő perc	Szak.szil. kg/mm ²
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
0	100	50	100	50	30		0,- + 4,18 + 17,-	= 21,18	1,05
10	100	40	55	90	45	30	1,33 + 3,08 + 9,84	= 14,25	1,09
20	100	20	60	80	40	30	2,- + 3,32 + 6,50	= 11,82	1,19
30	100	30	65	70	35	30	2,69 + 3,45 + 5,50	= 11,64	1,27
40	100	40	70	60	30	30	3,39 + 3,34 + 5,50	= 12,23	1,25
50	100	50	75	50	25	30	4,10 + 3,46 + 5,33	= 12,89	1,23
60	100	60	80	40	20	30	4,78 + 3,70 + 4,84	= 13,32	1,24
70	100	70	85	30	15	30	5,48 + 3,87 + 4,16	= 13,51	1,26
80	100	80	90	20	10	30	6,38 + 4,09 + 4,16	= 14,63	1,14
90	100	90	95	10	5	30	7,41 + 5,17 + 4,-	= 16,58	1,03
100	100	100	100			30	8,50 + 5,60 + 4,-	= 18,10	1,05

zöld:elasztomer

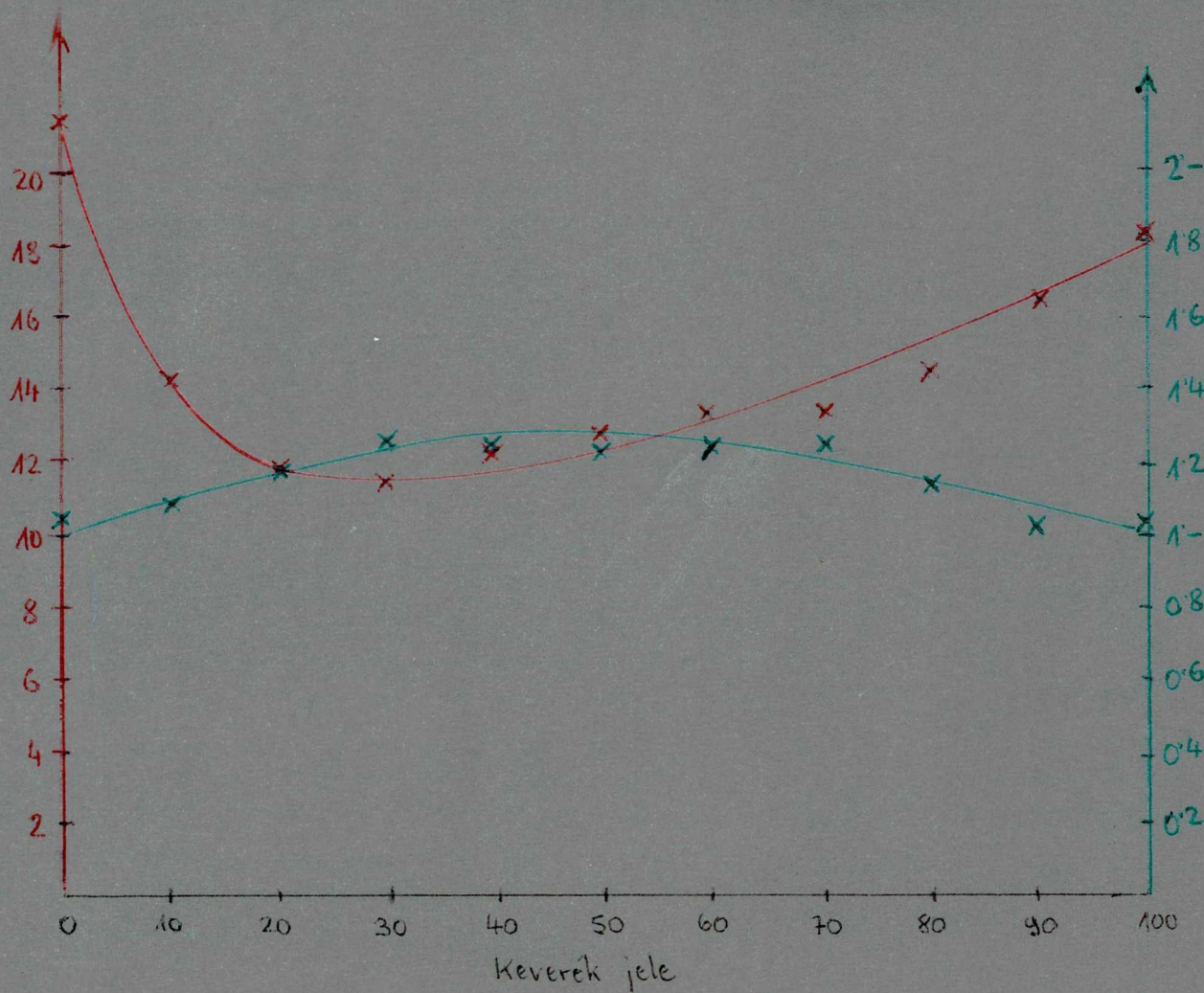
kék:extender

szürke:korom

piros:
vulk.ágens

A keverékek szakítási szilárdságának, valamint az össz keverési idők függése az extendálás módjától.

Össz
keverési idő
perc



4.2. Plasztikálás katalitikus depolimerizáció és olajos extendálás kombinációjával.

A kísérlet folyamán a keverékeket 2,5 literes laboratóriumi Banburyban, majd hengershéken készítettük.

Keverékek összetétele:

Extendált butadien-stirol elasztomer	100,-
/2 sr. elasztomer + 1 sr. extender/	
HAF-korom	60,-
Stearinsav	5,-
Lebontószer	változó
Kén	2,5
Vulkacit CZ	1,-
ZnO	5,-

Keverési előírás Banburyban:

Fordulatszám:	40/perc
Induló hőmérséklet:	100 °C
Véghőmérséklet:	130 °C

0 perc:	Elasztomer, lebontószer
2 perc:	Korom fele, stearinsav
4 perc:	Korom fele
9 perc:	Kén
10 perc:	Leeresztés

Keverési előírás hengerszéken:

Fordulatszám: 22/perc

Hőmérséklet: 80 °C

0 perc: Alapkeverék

2 perc: Vulkacit CZ, ZnO

6 perc: Levágás

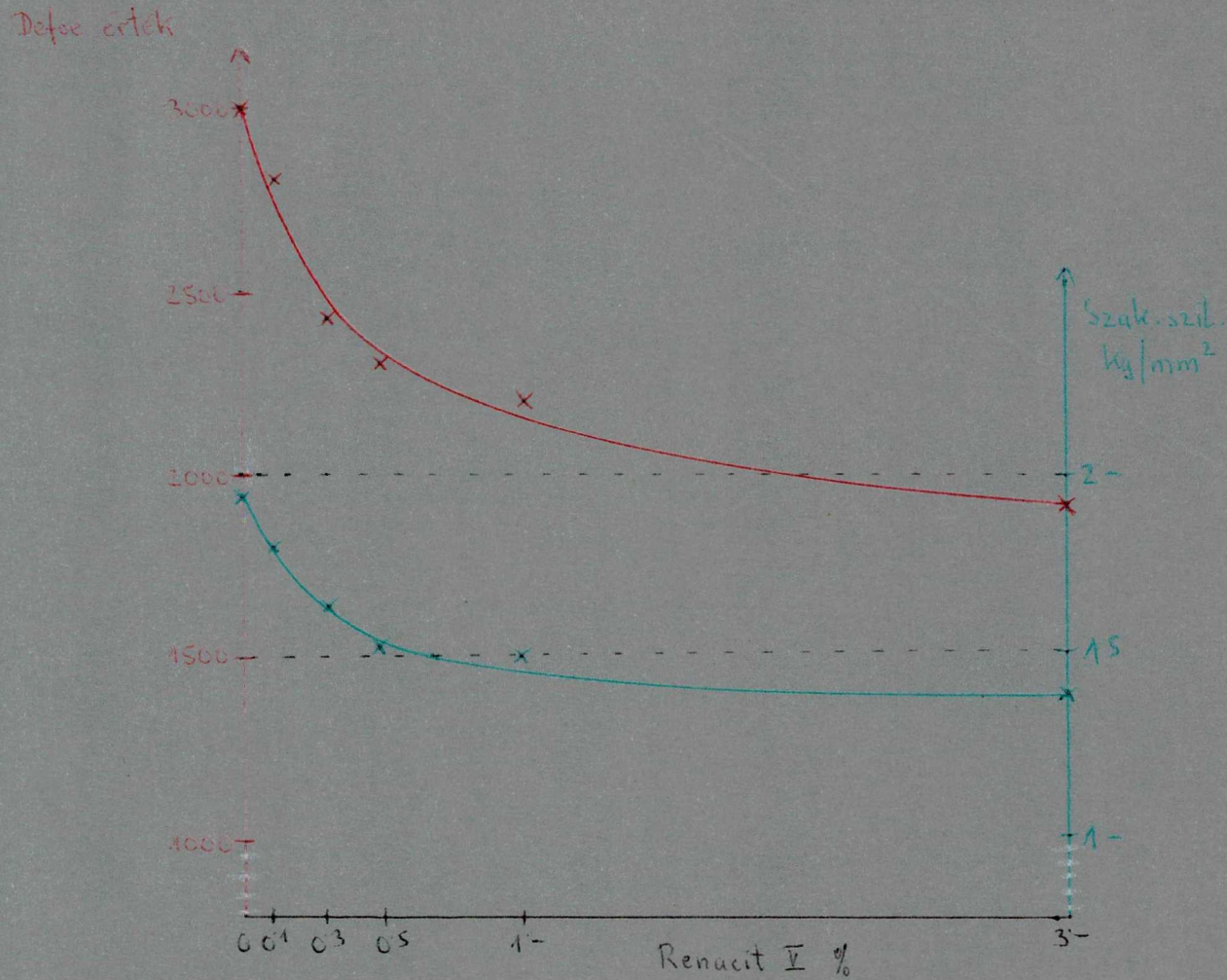
Mértük a keverékek Defoe plaszticitási értékeit, a vulkanizátumok fizikai tulajdonságait, - első-sorban a szakítási szilárdságot -, valamint extrudálási próba alapján értékeltük a keverékek technológiai tulajdonságait, a kapott felület simasága alapján.

4.2.1. Plasztikálás Renacit V. és extendálás kombinációjával.

Keverék jele:	V-0	V-1	V-3	V-5	V-10	V-30
Törzskeverék	173,5	173,5	173,5	173,5	173,5	173,5
Renacit V.	0	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0
	173,5	173,6	173,8	174,-	174,5	176,5

A Defoe érték, a szakítási szilárdság és a technológiai viselkedés alakulását az alábbi 2. sz. grafikon mutatja be.

A Defoe érték, szakítási szilárdság és technológiai viselkedés függése
a Renacit V. mennyiségétől.



Technológiai viselkedés	5	4	3	2	2	1
-------------------------	---	---	---	---	---	---

Az eredmények a várhatónak megfelelőek:

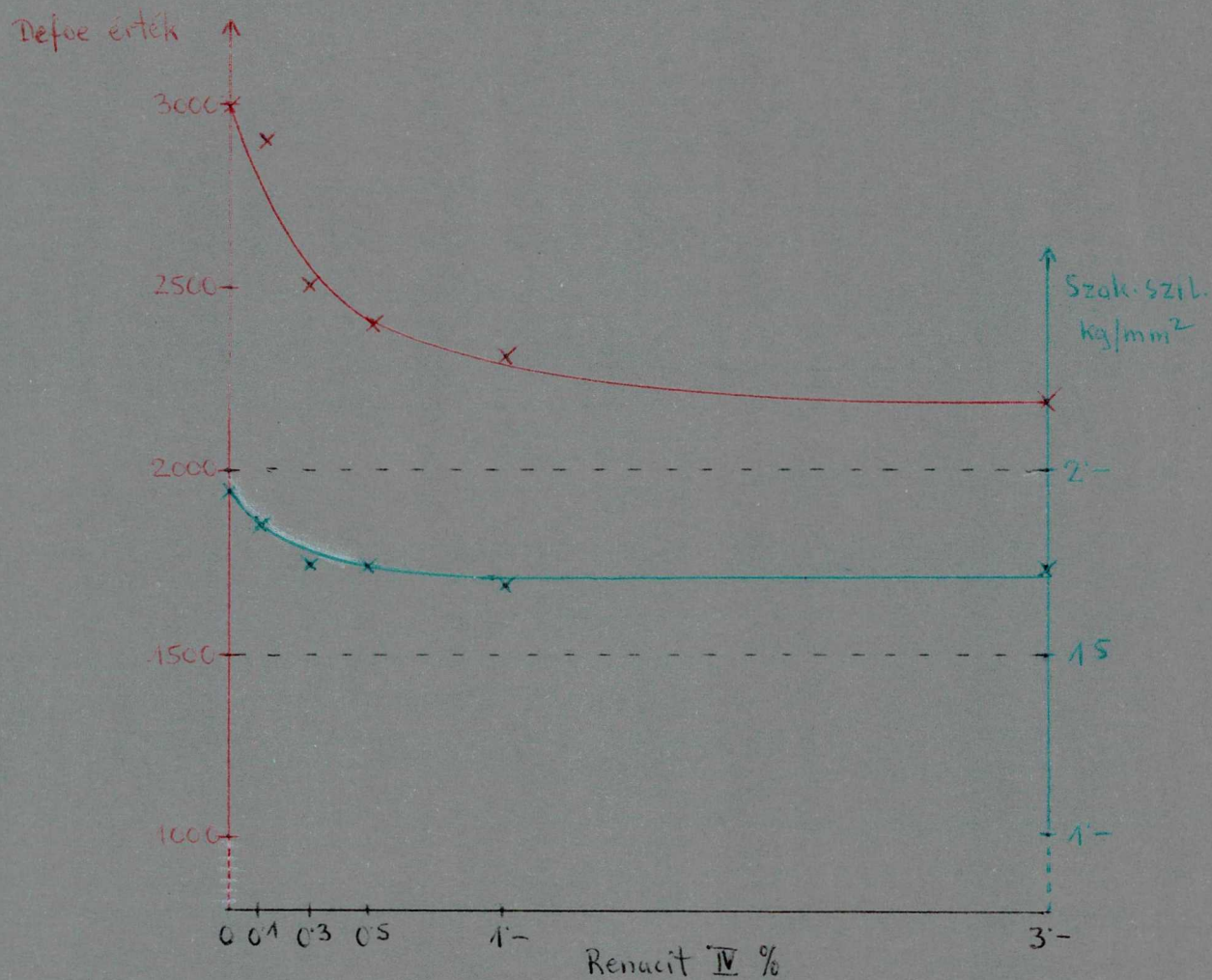
Extendálás és Renacit V. együttes hatására fokozódik a plasztikusság, de egyben esökken a szilárdság. Ezek az értékváltozások a lebontószer mennyiségével kezdetben nagy mértékben, de később is fokozatosan fennállnak. A kedvezőbb technológiai tulajdonságokért tehát olymértékű minőségi áldozatot kell hozni, ami az értékelést negatív oldalra billenti.

4.2.2. Plasztikálás Renacit IV. és extendálás kombinációval.

Keverék jele:	0	IV-1	IV-3	IV-5	IV-10	IV-30
Törzskeverék	173,5	173,5	173,5	173,5	173,5	173,5
Renacit IV.	0	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0
	173,5	173,6	173,8	174,-	174,5	176,5

A Defoe érték, a szakítási szilárdság és a technológiai viselkedés alakulását az alábbi 3. sz. grafikon mutatja be.

A Defoe érték, szakítási szilárdság és technológiai viselkedés függése
a Renacit IV. mennyiségétől.



Technológiai viselkedés	5	5	4	3	2	2
-------------------------	---	---	---	---	---	---

A kapott eredményekből az alábbiak állapíthatók meg.

A Renacit IV. mennyiségének növelésével a Defoe érték kezdetben csökken ugyan, de kb. 1 % feletti Renacit IV. mennyiségnél további változás gyakorlatilag nincs, a Defoe érték közel állandó szintre áll be.

A technológiai viselkedés a plaszticitás alapján várható képet adja.

A szakítási szilárdság kezdeti kismértékű csökkenése után ugyancsak állandó értékszintre áll be.

Ezen eredmények együttes mérlegelése alapján megállapítható, hogy 1 % és e feletti Renacit IV. mennyiségnél igen jó technológiai viselkedés /2. fokozat/ párosul igen kedvező szakítószilárdsággal /1,7 kp/mm²/, ami más uton nem volt elérhető.

Fenti eredmények magyarázata:

A Renacit IV, mely az eredeti állapotú /nem extendált/ butadién-stirol elastomerre hatástalan, az extendált elastomerre korlátozott lebontó hatást gyakorol. A lebontó hatás minden bizonnyal annak a következménye, hogy a Renacit IV. - mely az eredeti állapotú elastomerben nem oldódik - az extendáló ásványolajban oldódik. A lebontó hatás korlátozott volta pedig korlátozott oldhatóság-

gal magyarázható. A 33 s.r. extrakciós olaj kb. 1 s.r. Renacit IV-et képes oldani, e küszöbértéket meghaladó mennyiség az oldhatósági határ felett van, így tehát hatástalan, ami magyarázza a plasticitási és szakítási értékszintek állandósulását.

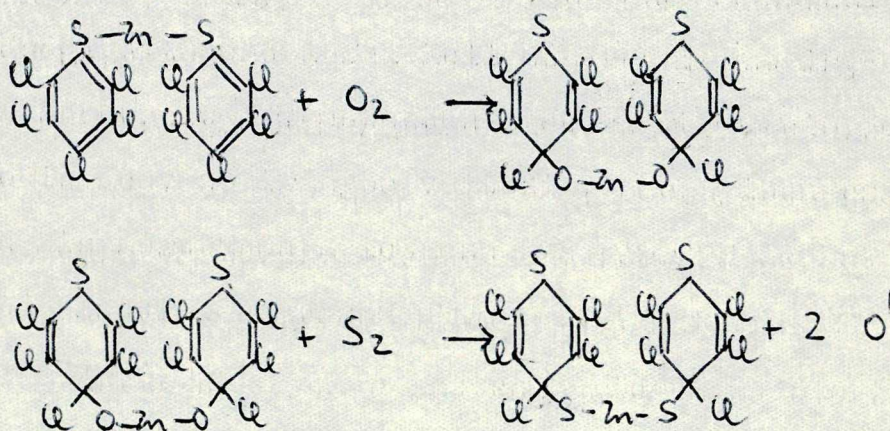
Fentiekén túlmenően a kedvező szakítási szilárdsági értékekből fel kell tételezni azt is, hogy a Renacit IV. esetében a depolimerizáció jellege is kedvező irányba változik, amennyiben csak igen kis mértékben keletkeznek a Flory féle határérték alatti lánchosszu termékek.

4.3. A Renacit IV. hatástalanítása.

A kívánt plasztikusság elérésekor a Renacit IV. hatását meg kell szüntetni, további káros depolimerizáció megelőzése céljából. E "blokkolásra" legalkalmasabb a kén, mely gyakorlatilag minden kaucsukkeverékben egyébként is szerepel vulkanizálószerként 2 - 3 %-os mennyiségben. A kén jelenléte azonban szűréskor - amit a szennyezések eltávolítására végeznek - tároláskor, valamint a gyorsító és ZnO bekeverésekor komoly elővulkanizálási veszélyt jelent. Éppenezért törekedni kell blokkolás céljára csak a szükséges minimális kénmennyiséget alkalmazni, és a kén zömét csak legutoljára, a gyorsító és

ZnO után bekeverni.

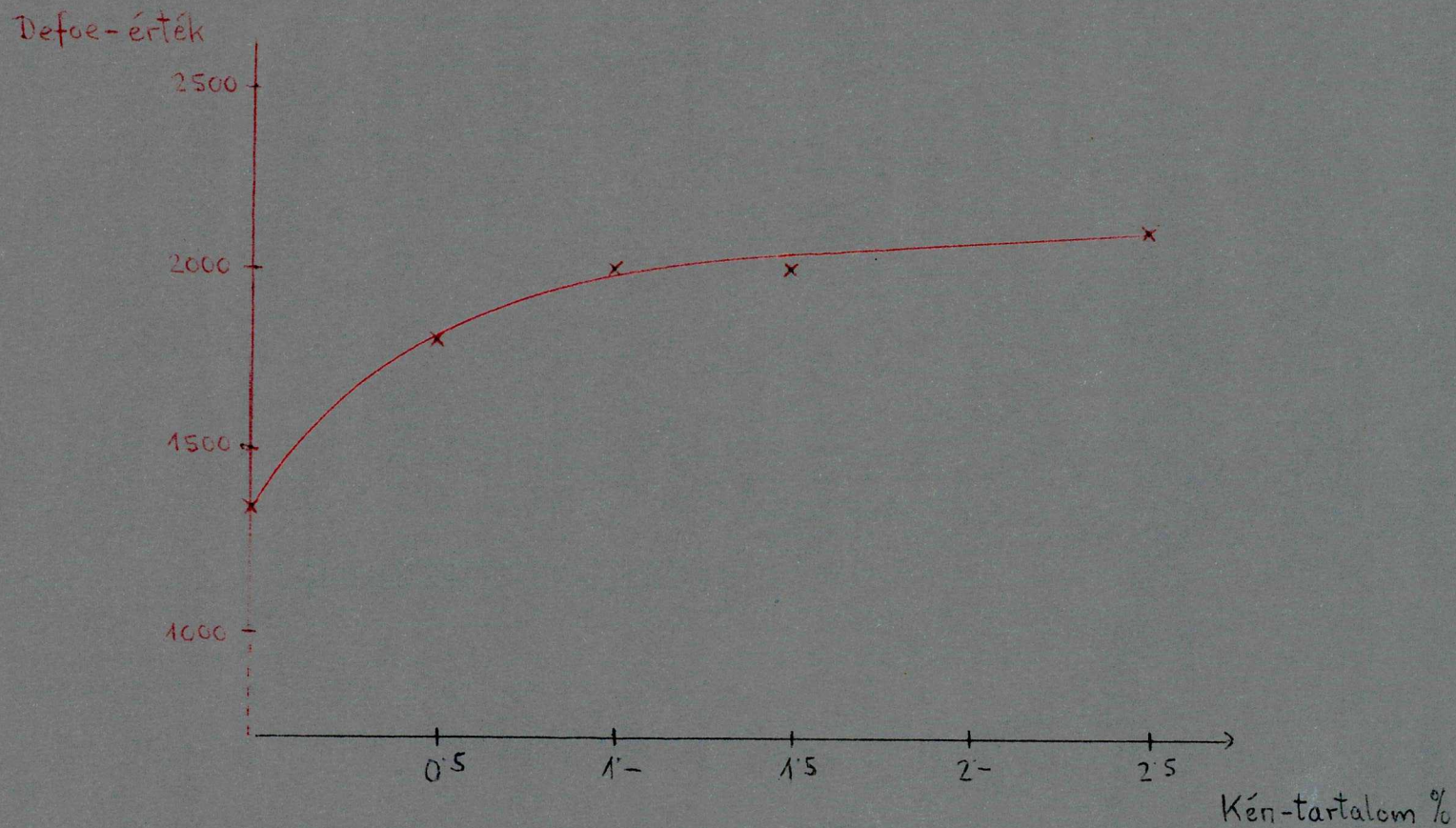
A kén hatására bekövetkező blokkolódás feltehetően oly módon jön létre, hogy a katalízis átmeneti vegyülete /lásd 2.1.2. pont/ a kénnel irreverzibilisen reagál:



Sztöchiometrikusan számítva tehát 100 s.r. Renacit IV. hatástalanításához kb 10 s.r. kén elegendő, de nyilvánvaló, hogy az alacsony koncentrációk miatt nagy kén-felesleggel kell dolgozni.

Az ezt eldönteni hivatott kísérletet oly módon végeztük, hogy a 4.2.2. fejezet IV-10 jelű keverékébe - mely 100 s.r. extendált polimerre 1 s.r. Renacit IV-et tartalmaz - különböző kén mennyiségeket kevertünk be s ezt követően a keveréket további 10'-ig hengereltük kb 100 C° hőmérsékleten, és mértük a keverékek Defoe plasticitását. A kapott értékeket a 4. sz. grafikon szemlélteti.

Különböző kémmennyiség hatása az 1 % Renacit IV-et tartalmazó keverék
Defoe értékére.



A 4. sz. grafikonból megállapítható, hogy a Renacit IV. hatástalanításához gyakorlatilag a Renacit IV. mennyiséggel azonos /1 %/ kénmennyiség szükséges. Ez ugyan az elméletileg szükséges mennyiség tízszerese, mégis az elővulkanizálási veszély szempontjából kielégítően alacsony: a vulkanizáláshoz szükséges összes 2,5 %-os kénmennyiség mindössze 40 %-a.

5. Összefoglalás.

A magas polimerizációs fokú butadién-stirol elastomereket /Defoe érték 2000 felett/ feldolgozás előtt plasztikálásnak kell alávetni, ami vagy depolimerizáció vagy extendálás útján történik.

A katalitikus lebontás hátránya a tág molekulasúly eloszlásból származó csökkent fizikai értékszint, az olajos extendálás hátránya viszont a tökéletlen technológiai viselkedés.

A két eljárás kombinációjának - extendálás, valamint a polimerre hatásos katalitikus lebontószer /pentaklórtiofenol/ együttes alkalmazásának - eredménye fokozott plasztikusság és jó technológia, de egyben erősen csökkent szilárdság, következésképp a végtermék minőségének nagymértékű romlása.

Amennyiben viszont az eredeti állapotú polimerre

- azaz a nem extendált polimerre - hatástalan katalitikus lebontószert /pentaklórthiofenol Zn-sója/ alkalmazunk, ugy igen jó technológiai viselkedés párosul igen kedvező szakítószilárdsággal.

Ezen eredmény magyarázata egyrészt, hogy a pentaklórthiofenol Zn-sója az extenderben korlátozottan oldódik és így az extendált elastomerre korlátozott lebontó hatást gyakorol, másrészt a kedvező szakítási értékekből fel kell tételezni, hogy ez esetben a depolimerizáció jellege is kedvező irányba változik, amennyiben csak igen kis mértékben keletkeznek a Flory féle küszöbérték alatti lánchosszu termékek.

Az ily módon kivitelezett kombinatív plasztikálás tehát kiküszöböli a két alap-eljárás sajátos hátrányait, és azok pozitív szintézisét valósítja meg.

6. Irodalomjegyzék.

- /1/ W.Breuers - H.Luttrupp: "BUNA, Herstellung, Prüfung, Eigenschaften". VEB Verlag, 1954.
- /2/ Dr. A. Springer: "Werkstoffkunde", Fachbuchverlag, Leipzig, 1957.
- /3/ Dr. Szőr Péter: "Polimerek fizikai kémiája", Mérnöki Továbbképző Intézet Ve 53, Ve 63, 1964/65.
- /4/ Dr. P.Schneider: "Mastizieren und Regenerieren mit chemischen Hilfsmitteln". Kautschuk und Gummi, 1953. II-III.
- /5/ "Oil-Enriched Synthetic Rubbers", The Rubber Age Synthetics 1951. X.
- /6/ G.H.Swart, E.S.Pfau, K.V.Weinstoch: "A Study of Plasticised High Mooney Viscosity Synthetic Rubbers". India Rubber World 1951. VI.
- /7/ Dr.O.Enslin: "Untersuchungen an ölplastiziertem Buna S 3" Kautschuk und Gummi, 1953. VI.
- /8/ W.Ploi: "Buna OP", Gummi und Asbest, 1954. III.
- /9/ Magyar szabadalom 150.799 sz. Ruggyantaárugyár: "Eljárás szabadon vulkanizált gumiárak előállítására butadien-stirol kopolimer alapanyagból", 1962.III.21.

