



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

(19) **SU** (11) **1763444 A 1**

(51)5 С 08 F 36/14// С 08 F 236/04,
136/04

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4824309/05

(22) 08.05.90

(46) 23.09.92. Бюл. № 35

(71) Казанский химико-технологический институт им. С.М.Кирова

(72) И.Ю.Аверко-Антонович, Л.А.Аверко-Антонович, А.Г.Ахмадуллина, Г.Д.Фаттяхова и А.М.Мазгаров

(56) Аверко-Антонович Л.А., Гарипова Р.А. Синтез сополимеров бутадиена с серой с концевыми тиольными группами. - В сб.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1974, вып. 3/4, с. 3-5.

Авторское свидетельство СССР
№ 767127, кл. С 08 F 36/04, 1978.

Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович И.Ю., Аюпова Н.Я. Использование элементарной серы различных способов приготовления в процессе эмульсионной полимеризации. Тезисы докладов Всесоюзн. конфер. Львов, 22-24 ноября 1988, с. 59.

Изобретение относится к получению полимеров, включающих в основной цепи и на ее концах серосодержащие функциональные группы, и может быть использовано в промышленности синтетического каучука, резинотехнический и резиноклатексной промышленности.

Известен способ получения серосодержащего полимера эмульсионной сополимеризацией при 20°C ненасыщенных мономеров, например бутадиена с α -метилстиролом, в присутствии эмульгатора, диспергатора, окислительно-восстанови-

2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРУСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА

(57) Использование: промышленность синтетического каучука. Сущность изобретения: серосодержащий полимер получают низкотемпературной водно-эмульсионной (со)полимеризацией мономеров. Способ осуществляют по стандартной технологии в присутствии обычных компонентов эмульсионной полимеризации: эмульгатора, диспергатора, окислительно-восстановительной иницирующей системы. Используют смесь добавок регулирующего действия, состоящую из элементарной серы и полисульфидного соединения, взятых в соотношении (0,01-1,0):(0,05-0,15). В качестве полисульфидного соединения используют продукт демеркаптаннизации высокосернистой нефти, являющийся смесью диалкилди-сульфидов. Способ обеспечивает повышение стабильности каучукового латекса в ходе получения полимера. 1 табл.

тельной системы иницирования, буферных добавок и смеси элементарной серы с серосодержащим соединением, диспергированной в водной фазе, причем в качестве серосодержащего соединения используют третичный додецилмеркаптан (ТДМ) при соотношении ТДМ и серы 0,3:(2,0-4,0) мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров.

В известном способе применяются высокие дозировки серосодержащих соединений - 0,3 мас.ч. дефицитного ТДМ и не менее 2,0 мас.ч. элементарной серы, что в 2-200 раз выше, чем в предлагаемом спосо-

(19) **SU** (11) **1763444 A 1**

бе. Сера используется в известном способе в виде суспензии в водной фазе, что вызывает необходимость ее предварительной подготовки, а следовательно, включения в технологическую схему дополнительных операций. Использование серы в виде суспензии приводит к ее оседанию на стенках аппаратов и трубопроводов, что вызывает необходимость их периодической очистки и влечет за собой невосполнимые потери серы. Кроме того, процесс полимеризации сильно замедляется вследствие ингибирующего воздействия больших доз серы; снижение дозировки серы в известном способе до 1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров не позволяет получать по известному способу полимеры, содержащие более 1 мас.% связанной серы.

Известен способ получения серусодержащего полимера эмульсионной сополимеризацией ненасыщенных мономеров в присутствии эмульгатора, диспергатора, окислительно-восстановительной системы иницирования, буферной добавки и серусодержащего соединения, диспергированного в водной фазе, причем в качестве серусодержащего соединения используются ди- и тетрасульфидные водные дисперсии тиокола в количестве 1–15 мас.% (в расчете на момеры). Полисульфидный полимер (тиокол) – экологически вредный дефицитный продукт, используемый в виде нестабильной водной дисперсии. Известно, что дисперсии тиокола крайне неустойчивы, на чем и основано выделение полимера при его промышленном получении; следовательно, требуется постоянное перемешивание дисперсии для поддержания ее стабильности и возможности дозирования. Если тиокольную дисперсию использовать в смеси с элементарной серой, то процесс полимеризации значительно замедляется. Кроме того, дисперсия тиокола содержит значительное количество неорганических солей, оказывающих коагулирующее воздействие на латекс, получаемый в процессе эмульсионной полимеризации.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения серусодержащего полимера путем низкотемпературной эмульсионной сополимеризации ненасыщенных мономеров в присутствии эмульгатора, диспергатора, окислительно-восстановительной системы иницирования, буферной добавки и смеси элементарной серы с серусодержащим соединением, растворенной в мономерной фазе, причем в качестве серусодержащего соединения используют полисульфидный

полимер или тетраметилтиурамдисульфид при соотношении серусодержащего соединения и серы 0,01:1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. мономеров (3).

Используемые в известном способе соединения не оказывают регулирующего воздействия на молекулярную массу полимера и в смеси с элементарной серой замедляют процесс эмульсионной полимеризации даже при дозировках намного меньших, чем в предлагаемом способе. Кроме того, латексы, синтезированные по известному способу, обладают пониженной устойчивостью к механическим воздействиям. Это связано, в случае использования полисульфидного полимера, с его высокой молекулярной массой и вязкостью.

Целью изобретения является повышение стабильности полимерного латекса в процессе его получения к механическим воздействиям.

Использование в качестве одной из серусодержащих добавок отхода способствует утилизации отходов производства.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения серусодержащего полимера путем низкотемпературной водно-эмульсионной (со)полимеризации диеновых мономеров в присутствии эмульгатора, диспергатора, окислительно-восстановительной иницирующей системы, а также добавок – элементарной серы и полисульфидного соединения, растворенных в мономере, в качестве полисульфидного соединения используют продукт демеркаптанации высокосернистой нефти, являющийся смесью диалкилдисульфидов, при массовом соотношении в смеси добавок продукта демеркаптанации и элементарной серы (0,05–0,15):(0,01–1,0) в расчете на 100 мас.ч. (со)мономеров.

Продукты демеркаптанации высокосернистых нефтей – диалкилдисульфиды – получают в качестве побочного продукта при очистке сжиженных газов, широкой фракции легких углеводородов и бензиновых фракций и меркаптанов экстракцией 10–20%-ным водным раствором едкого натра с последующим окислением воздухом в присутствии фталоцианиновых катализаторов. Они представляют собой бесцветную жидкость плотностью около 1,000 г/см³ с температурой выпаривания 110–200°C. Получаемые в значительных количествах на нефтеперерабатывающих заводах, диалкилдисульфиды в настоящее время являются отходами производства, не находят квалифицированного применения и в смеси с бензинами подвергаются гидроочистке, при которой они превращаются в сероводород и

далее в элементарную серу в установках Клауса.

В предлагаемом способе используют смесь диалкилдисульфидов, получаемых при демеркаптанзации широкой фракции легких углеводородов газоконденсата, которая имеет следующий состав, мас. %:

Диметилдисульфид	3-4
Метилэтилдисульфид	90-92
Диэтилдисульфид	4-7

Диалкилдисульфиды, получаемые на различных нефтеперерабатывающих заводах, незначительно отличаются соотношением компонентов и также могут быть использованы в предлагаемом способе.

Пример 1 (прототип). В 6 г стирола растворяют 0,2 г элементарной серы и 0,002 г тетраметилтиурамдисульфида. В стеклянную ампулу помещают раствор 0,24 г хлорида калия, 0,06 г пирогосфата натрия, 0,6 г лейканола, 0,22 г калиевого мыла СЖК, 0,91 г калиевого мыла диспропорционированной канифоли в 34 г воды. Добавляют раствор 0,006 г сернокислого железа, 0,012 г трилона Б и 0,02 г ронгалита в 2 г дистиллированной воды, 0,05 г гидропероксида изопропилбензола, а затем подготовленный стирольный раствор и 14 г бутадиена. Ампулу герметично закрывают и закрепляют в держателе на валу электродвигателя внутри водяного термостата. Процесс ведут при 5-8°C в течение 12 ч, после чего ампулу вскрывают, определяют сухой остаток и устойчивость латекса к механическим воздействиям по Марону, а также молекулярную массу полимера.

Пример 2. В 6 г стирола растворяют раствор 0,01 г элементарной серы в 0,02 г диалкилдисульфидов, приготовленный заранее (раствор серы в диалкилдисульфидах хранится неограниченное время). В стеклянную ампулу помещают раствор 0,24 г хлорида калия, 0,06 г пирогосфата натрия, 0,6 г лейканола, 0,22 г калиевого мыла СЖК, 0,91 г калиевого мыла диспропорционированной канифоли в 34 г дистиллированной воды. Затем добавляют раствор 0,006 г сернокислого железа, 0,012 г трилона Б и 0,02 г ронгалита в 2 г дистиллированной воды, 0,05 г гидропероксида изопропилбензола, раствор серы и диалкилдисульфидов в стироле и 14 г бутадиена. Ампулу герметично закрывают и закрепляют в держателе на валу электродвигателя внутри водяного термостата. Процесс ведут при 5-8°C в течение 12 ч, после чего ампулу вскрывают, определяют сухой остаток латекса и его устойчивость к механическим воздействиям в приборе Марона, а также молекулярную массу полимера.

Пример 3 аналогичен примеру 2. В качестве мономеров используют 6 г α -метилстирола и 14 г бутадиена.

Пример 4 аналогичен примеру 2. В качестве мономеров используют 20 г бутадиена.

Пример 5 аналогичен примеру 2. В качестве мономеров используют 6 г бутадиена и 14 г винилиденхлорида.

Пример 6 аналогичен примеру 2. В качестве мономеров используют 5 г стирола, 14 г бутадиена и 1 г метакриловой кислоты.

Примеры 7-14 аналогичны примеру 2. Количества элементарной серы и диалкилдисульфидов различны и приведены в таблице.

Данные о степени превращения мономеров за 12 ч полимеризации, устойчивости полученных латексов к механическим воздействиям, молекулярной массе полимеров и содержании в них связанной серы приведены в таблице.

Как показывают данные таблицы, при осуществлении предлагаемого способа получают полимеры с оптимальными значениями молекулярной массы, причем наблюдается регулирующий эффект. В полимерах, полученных по прототипу, напротив, молекулярная масса каучука заметно повышается за счет его структурирования в присутствии серы и ее активатора тетраметилтиурамдисульфида. В предлагаемом способе отсутствует ингибирующий эффект, характерный для использования элементарной серы в виде дисперсии в водной фазе.

Получаемые полимеры содержат около 2 мас. % связанной серы, что вызывает ее модифицирующее влияние на свойства каучука; полученные по прототипу полимеры включают не более 0,2 мас. % серы, и ее модифицирующий эффект отсутствует.

Использование элементарной серы в виде гомогенного раствора в диалкилдисульфидах согласно предлагаемому способу не только обеспечивает ее повышенную эффективность в качестве регулятора молекулярной массы, но и улучшает технологичность процесса полимеризации по сравнению с прототипом, где серу вводят в виде порошка и длительно растворяют в стироле или другом применяемом мономере.

Используемое в предлагаемом способе серусодержащее соединение (диалкилдисульфиды) является в настоящее время отходом производства нефтеперерабатывающих предприятий, не находящим практического применения. Поэтому пред-

лагаемый способ одновременно решает задачу утилизации отходов производства и экономии дефицитного регулятора молекулярной массы, применяемого в промышленности – третичного додецилмеркаптана.

Формула изобретения

Способ получения серусодержащего полимера путем низкотемпературной водно-эмульсионной (со)полимеризации диеновых мономеров в присутствии эмульгатора, диспергатора, окислительно-восстановительной иницирующей системы, а также

добавок – элементарной серы и полисульфидного соединения, растворенных в мономере, отличающийся тем, что, с целью повышения стабильности полимерного латекса в процессе его получения к механическим воздействиям, в качестве полисульфидного соединения используют продукт демеркаптанизации высокосернистой нефти, являющийся смесью диалкилдисульфидов, при массовом соотношении в смеси добавок продукт демеркаптанизации:элементарная сера (0,05–0,15):(0,01–1,0) в расчете на 100 мас.ч. (со)мономеров.

Свойства полимеров по предлагаемому и известным способам

Номер примера	Тип серусодержащего соединения	Дозировка, мас. ч. на 100 мас.ч. мономеров		Конверсия за 12 ч полимеризации, %	Механическая устойчивость, % коагулята	Содержание связанной серы в полимере, %	Молекулярная масса каучука, тыс.
		серы	серусодержащего соединения				
1 (прототип)	Тетраметилтиурамдисульфид	1,0	0,01	48,6	6,16	0,2	416
2	Диалкилдисульфиды	0,05	0,10	70,2	2,03	2,3	213
3	"	0,05	0,10	68,4	2,13	3,7	236
4	"	0,05	0,10	60,3	2,12	2,2	205
5	"	0,05	0,10	65,3	4,02	3,2	240
6	"	0,05	0,10	64,5	1,90	2,1	196
7	"	0,01	0,10	73,4	2,0	2,5	231
8	"	1,00	0,10	62,6	0,68	1,9	183
9к	"	0	0,10	74,4	2,66	1,1	213
10к	"	1,20	0,10	54,3	3,13	3,9	143
11	"	0,05	0,05	68,7	0,91	1,4	196
12	"	0,05	0,15	70,8	0,78	1,8	185
13к	"	0,05	0,03	59,7	3,06	1,9	268
14к	"	0,05	0,18	63,4	2,71	1,8	203

Редактор Г.Бельская Составитель Г.Овчинникова
Техред М.Моргентал Корректор Н.Король

Заказ 3428 Тираж Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101