



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 725567

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 04.07.73 (21) 1465281/1945719/05

(23) Приоритет 21.07.70 (32) 22.07.69

(31) 58260/69; 58261/69 (33) Япония

Опубликовано 30.03.80. Бюллетень № 12

Дата опубликования описания 30.03.80

(51) М. Кл.²

C 08 F 212/12

C 08 F 2/38

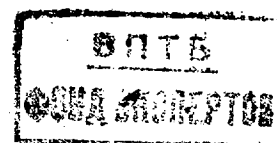
(53) УДК 678.746-13
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Торамицу Сакума и Минору Теракава
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
«Сумитомо Кемикал Компани Лимитед»
(Япония)

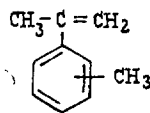


(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ

1

Изобретение относится к области сополимеризации высокополярных мономеров, а именно гомолога винилбензола или его смеси с сопряженным диеновым полимером с по крайней мере одним соединением из числа таких, как виниловые цианиды и виниловые эфиры карбоновых кислот, причем в процессе используется такой гомолог винилбензола, как ароматический α -диметилстирол.

При употреблении термина «ароматический» α -диметилстирол имеют в виду соединение формулы



где метильная группа может находиться в любом положении относительно α -метилвинильной группы — орто-, мета- и пара-положении. В настоящее время ароматический α -диметилстирол выпускается промышленностью, и стоимость его относительно низка. Поэтому применение его при составлении композиции термопластичной смолы, отличающейся хорошими физическими свойствами, можно рассматривать как значительное достижение.

2

Бутадиеновый графт-сополимер представляет собой пластичный каучук, имеющий низкую температуру стеклования. Он получается графт-сополимеризацией таких мономеров, как стирол и акрилонитрил, с бутадиеновым полимером. Если вместо указанных мономеров — стирола и акрилонитрила используются такие высокополярные мономеры как ароматический α -диметилстирол и метакрилонитрил, то получающийся графт-сополимер при смешении с теплостойкой смолой, такой как α -метилстирол-акрилонитриловый сополимер, будет придавать композиции термопластичной смолы высокую ударную вязкость и теплостойкость. Однако получить указанный графт-сополимер из-за высокой полярности ароматического α -диметилстирола и метакрилонитрила очень трудно. Кроме того, можно предположить, что использование такого высокополярного сополимера как ароматический, α -диметилстирол — метакрилонитриловый сополимер в качестве теплостойкой смолы, смешиваемой с графт-сополимером, обеспечит получение композиции смолы, которая обладает значительно лучшей теплостойкостью. Но скорость сополимеризации высокополярных мономеров, например ароматический, α -диметилстирола с метакрилонитрилом чрезвычайно низка

и потому этот процесс никогда не был осуществлен в промышленном масштабе. По этим причинам температура теплового коробления существующих термопластичных смол высокой ударной вязкости, содержащих бутадиеновый графт-сополимер, остается ниже 120°C. Отсюда понятна необходимость в композициях смол более высокой тепловой стойкости.

Известен способ получения сополимеров путем водно-эмульсионной сополимеризации α -диметилстирола или его смеси с диеновым полимером с (мет)акрилонитрилом и/или эфиром винилкарбоновой кислоты в присутствии эмульгатора, инициатора полимеризации и регулятора полимеризации — меркаптанов [1].

Недостаток способа заключается в том, что процесс полимеризации протекает сравнительно длительное время, и сополимеры получаются с невысокими показателями физико-механических свойств.

Эта цель достигается тем, что в способе получения сополимеров путем водно-эмульсионной сополимеризации α -диметилстирола или его смеси с диеновым полимером с (мет)акрилонитрилом и/или эфиром винилкарбоновой кислоты в присутствии эмульгатора, инициатора полимеризации и регулятора полимеризации используют 0,001—50 ч. от веса реакционной смеси соединения, выбранного из группы, состоящей из толуола, ксилола, этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, третичного бутанола.

Неожиданно было обнаружено, что сополимеризация высокополярных мономеров значительно ускоряется в присутствии незначительных количеств соответствующего органического растворителя, являющегося таковым как для мономеров, так и для получающихся из них полимеров, имеющего очень низкую константу передачи цепи и менее полярного, чем исходные мономеры. При использовании в процессе полимеризации указанного растворителя растет как скорость полимеризации, так и степень полимеризации. Это открывает возможность промышленного осуществления процесса сополимеризации сильно полярных мономеров. Таким образом, можно легко получить ароматический, α -диметилстироловый сополимер и ароматический, α -диметилстироловый графт-сополимер, и, как результат, можно приготовить композицию термостойкой смолы из сопряженного диенового графт-сополимера, смешанного с указанным сополимером.

Соответственно, основу изобретения составляет способ сополимеризации высокополярных мономеров.

По предлагаемому способу сополимеризация сопряженного диенового полимера с гомологом винилбензола и с по крайней мере одним из таких соединений, как вини-

ловые цианиды и виниловые эфиры карбоновых кислот, либо сополимеризация гомолога винилбензола с по крайней мере одним из таких соединений, как виниловые цианиды и виниловые эфиры карбоновых кислот осуществляется в водной среде в присутствии органического растворителя. Последний выбирается из числа следующих соединений: толуол, ксилол, этиловый эфир уксусной кислоты, пропиловый эфир уксусной кислоты, бутиловый эфир уксусной кислоты и третичный бутиловый спирт.

Отличие предлагаемой сополимеризации состоит в использовании указанных растворителей, которые играют роль регулятора полимеризации. Из огромного числа органических растворителей только шесть указанных соединений оказываются эффективными с точки зрения поставленной задачи. Органический растворитель используется в процессе в количестве от 0,01 до 50 частей (по весу) на 100 частей для всех компонентов смолы. Хотя любой из шести названных органических растворителей оказывает заметное действие на сополимеризацию, некоторые различия в эффективности, по-видимому, зависят от реакционной системы, температуры реакции и т. д. Например, эффективность толуола значительна, если в реакционной системе присутствует виниловый эфир карбоновой кислоты, и температура полимеризации поддерживается ниже примерно 85°C. Если температура процесса выше примерно 85°C, более эффективен ксилол. Если в реакционной системе основным компонентом является ароматический α -диметилстирол, то при температуре процесса ниже примерно 75°C целесообразно использовать в качестве регулятора полимеризации этиловый эфир уксусной кислоты, а при более высокой температуре лучший эффект достигается при использовании бутилового эфира уксусной кислоты. В случае применения бутилового эфира уксусной кислоты или пропилового эфира уксусной кислоты эффективность их действия одинакова, будет ли процесс идти при температуре ниже или выше 75°C. Третичный бутиловый спирт эффективен до 80°C в качестве регулятора полимеризации системы, основным компонентом которой является ароматический α -диметилстирол, но, если в системе присутствует виниловый эфир карбоновой кислоты, его эффективность намного ниже. В общем, из шести перечисленных растворителей особенно предпочтительны бутиловый эфир уксусной кислоты, пропиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат и третичный бутанол.

При получении сополимеров и графт-сополимеров, подобных указанным, с успехом могут применяться в качестве регуляторов полимеризации α -меркаптаны. Однако их использование в случае сополимеризации и графт-сополимеризации системы, компо-

нентом которой является ароматический α -диметилстирол, нежелательно, так как получаемая композиция термопластичной смолы обладает плохими физическими свойствами.

Примерами используемых ароматических α -диметилстиролов в настоящем изобретении служат *n*-метил- α -метилстирол, *m*-метил- α -метилстирол и *o*-метил- α -метилстирол. С точки зрения производства более предпочтительна смесь *n*-метил- α -метилстирола и его *m*-метилового изомера.

В качестве винилированных бензолов, которые могут применяться вместе с ароматическим α -диметилстиролом, используются, например, стирол, *o*-винилтолуол, *m*-винилтолуол, *n*-винилтолуол, α -метилстирол, триметилстирол и т. д.

Примерами винилового цианида являются акрилонитрил и метакрилонитрил. Примеры винилового эфира карбоновой кислоты — низший алкилакрилат (например, метиловый эфир акриловой кислоты, этилакрилат) и низший алкилметакрилат (например, метилметакрилат, этилметакрилат).

В качестве сопряженного диенового полимера используется, например, полибутадиен, сополимер стирола с бутадиеном, сополимер бутадиена с акрилонитрилом и тому подобные.

Сополимеризация указанных компонентов обычно осуществляется способом эмульсионной полимеризации либо суспензионной полимеризации. Эмульсионной полимеризации отдается особое предпочтение, если необходим продукт более высокого молекулярного веса. Процесс сополимеризации от pH системы не зависит, и среда может быть либо щелочной, либо кислой. Это представляет собой значительное преимущество предлагаемого способа, так как идущий в две и более стадий процесс не требует постадийного контроля pH или его изменения на отдельных стадиях. Обычно предпочитают щелочную среду, так как она лучше эмульгируется, и в этом случае отпадает необходимость в использовании высокоэффективных и дорогостоящих эмульгаторов.

Таким образом, для получения ароматического α -диметилстиролового сополимера и ароматического α -диметилстиролового графт-сополимера разработан промышленно-приемлемый способ. В результате смешением графт-сополимера, основными составными элементами которого являются сопряженный диеновый полимер, гомолог винилбензола, и по крайней мере одно из таких соединений, как виниловые цианиды и виниловые

эфиры карбоновых кислот, отличающуюся значительной ударной вязкостью и особенно высокой теплостойкостью. Входящий в состав указанных графт-сополимера и сополимера, по крайней мере в состав одного из них, гомолог винилбензола представляет собой ароматический, α -диметилстирол либо смесь его с винилированным бензолом.

Таким образом, необходимо, чтобы по крайней мере, один из сополимеров — графт-сополимер и сополимер имели в своем составе в качестве основной составной части метилированный стирол.

В предлагаемом способе предпочтение отдается такому графт-сополимеру, в состав которого входят 5—70% (по весу) сопряженного диенового полимера и 95—30% (по весу) сополимеризуемых мономеров, взятых в различной комбинации. Если количество сопряженного диенового полимера меньше 5% (по весу), ударная вязкость графт-сополимера недостаточна. В случае, если количество сопряженного диенового полимера превышает 70% (по весу), графт-сополимер обладает превосходной ударной вязкостью, но его теплостойкость много хуже.

Все используемые мономеры и полимеры, например сопряженный диеновый полимер, гомолог винилбензола, винилцианид и виниловый эфир карбоновой кислоты, могут быть такими, как указано выше.

Ниже приведены примеры сополимеров, которые могут быть использованы для составления композиций термопластичной смолы: сополимер акрилонитрила, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер метилакрилата, *m*- и/или *n*-метилстирола; сополимер метакрилонитрила, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер акрилонитрила, *m*- и/или *n*-метил-метилстирола и стирола; сополимер метилметакрилата, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер акрилонитрила, метил-метакрилата, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер метилметакрилата, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер акрилонитрила, *o*-, *m*- и/или *n*-винилтолуола, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер метакрилонитрила, *o*-, *m*-, и/или *n*-винилтолуола, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола; сополимер метакрилонитрила, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола, стирола; сополимер металакрилата, *m*- и/или *n*-метил- α -метилстирола, стирола; сополимер акрилонитрила и стирола; сополимер метакрилонитрила и стирола; сополимер акрилонитрила и α -метилстирола; сополимер метакрилонитрила и α -метилстирола; сополимер метилакрилата и стирола; сополимер метилметакрилата и стирола; сополимер метилакрилата и α -метилстирола, сополимер метилметакрилата и α -метилстирола; сополимер акрилонитрила, *o*-, *m*- и/или *n*-винилтолуола и сти-

рола; сополимер метакрилонитрила, *о*-, *м*- и/или *п*-винилтолуола и стирола; и т. д.

Примерами графт-сополимеров, которые могут быть использованы в композициях, являются: графт-сополимер полибутадиена, акрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер полибутадиена, акрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола и стирола; графт-сополимер полибутадиена, метакрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер полибутадиена, метилакрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола и стирола; графт-сополимер стирол-бутадиенового сополимера, акрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер стирол-бутадиенового сополимера, акрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола и стирола; графт-сополимер стирол-бутадиенового сополимера, метакрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер стирол-бутадиенового сополимера, метакрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер бутадиен-акрилонитрилового сополимера, акрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер бутадиен-акрилонитрилового сополимера, метакрилонитрила, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер полибутадиена, метилметакрилата, *м*- и/или *п*-метил- α -метилстирола; графт-сополимер полибутадиена, акрилонитрила и стирола; графт-сополимер полибутадиена, акрилонитрила и стирола; графт-сополимер полибутадиена, метакрилонитрила и стирола; графт-сополимер стирол-бутадиенового сополимера, акрилонитрила и стирола; графт-сополимер бутадиенакрилонитрилового сополимера, акрилонитрила и стирола; графт-сополимер полибутадиена, метилакрилата и стирола; графт-сополимер полибутадиена, метилметакрилата и стирола и т. д.

Основными преимуществами изобретения являются:

сополимеризация склонных к полимеризации сильнополярных мономеров протекает со значительной скоростью и приводит к образованию полимера высокой степени полимеризации;

сополимеризация не зависит от pH среды, так что возможно применение дешевого анионного эмульгатора, и отпадает необходимость в регулировке pH на различных стадиях процесса;

ранее сложный процесс графт-сополимеризации полимера с мономерами, склонными к полимеризации, теперь легко осуществим.

Изобретение иллюстрируется приведенными ниже примерами. В них все части и проценты являются весовыми. Физические параметры определены по следующим методам:

1) Характеристическая вязкость определена в растворе при 25°C, растворитель — хлороформ, методика соответствует японскому промышленному стандарту К 2283—1956.

2) Температура теплового коробления: (2—1) определена после отжига нагревом до 105°C и выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Определение произведено в соответствии с методикой, описанной в ASTM (американское общество по испытанию материалов) Д 648-45Т; (2—2) определена без отжига в соответствии с методикой по ASTM Д648-56.

3) Ударная вязкость: (3—1) определена после отжига (нагрев до 105°C в течение 2 ч) в соответствии с методикой по ASTM Д256-54Т. (3—2). Определена без отжига в соответствии с методикой по ASTM Д256-54Т.

4) Прочность на разрыв: (4—1) определена в соответствии с методикой по ASTM Д638-52Т; (4—2) определена в соответствии с методикой по ASTM Д638-60Т.

5) Удлинение — удлинение при разрыве.

6) Твердость — твердость по Роквеллу: (6—1) определена в соответствии с методикой по ASTM Д785-51; (6—2) определена в соответствии с методикой по ASTM Д785-60Т.

7) Текучесть измерена на приборе Кока и определяется как объем (мл) смолы, вытекающий из сопла диаметром 1 мм в течение 1 мин; (7—1) нагрев до 190°C, нагрузка — 60 кг; (7—2) нагрев до 230°C, нагрузка — 60 кг.

8) Начальная окраска определена с помощью измерителя цвета в соответствии с методикой по ASTM Д1925-63Т.

Пример 1. В реактор загружают 30 частей акрилонитрила, 70 частей смеси *м*-метил- α -метилстирола и *п*-метил- α -метилстирола (в весовом отношении 65 : 35) (именуемой в дальнейшем диметилированным стиролом); 3 части алкилнафталинсульфоната натрия, 200 частей воды, 0,5 частей перпиросернокислого калия, 0,02 части серной кислоты и в качестве регулятора полимеризации 0,5 частей бутилового эфира уксусной кислоты. Полученную смесь (pH=4) подвергают эмульсионной полимеризации при 75°C в течение 8 ч. В результате получают эмульсию смолы (см. пример 1). Характеристическая вязкость 0,87; конверсия 98%.

В реактор помещают 30 частей акрилонитрила, 70 частей диметилированного стирола, 3 части алкилнафталинсульфоната натрия, 200 частей воды, 0,5 частей надсернокислого калия, 0,02 части серной кислоты и в качестве регулятора полимеризации 0,2 части смешанного третичного меркаптана. Полученную смесь (pH=4) подвергают эмульсионной полимеризации при 75°C.

в течение 8 ч, давая при этом эмульсию смолы (см. сравнительный пример 1).

Характеристическая вязкость 0,60 степень превращения — 98%.

Смесь из 50 частей полибутенового латекса (Торговая марка «FS—2004», производится Firestone Co Ltd), 15 частей акрилонитрила и 35 частей стирола подвергнута эмульсионной полимеризации, в результате которой получена эмульсия привитого каучука. 30 частей эмульсии привитого каучука смешивают с 70 частями эмульсии смолы по примеру № 1 или сравнительному примеру № 1. Приготовленную смесь высаливают. Фильтруют, промывают водой и сушат. Полученный порошок месят и прокатывают при 190°C в течение 10 мин, причем конечное давление составляет 100 кг/см². Из приготовленного листа нарезают пластины определенного размера. Они подвергались испытаниям с целью определения различных физических свойств.

Результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Эмульсия смолы	Пример 1	Сравнительный пример 1
Температура теплового ко- робления (2—1), °C	120	88
Ударная вязкость (3—1), кг/см/см ²	21	17
Прочность на разрыв (1—1), кг/см ²	480	454
Твердость (6—1)	111	98
Текучесть (7—1) мл/мин	0,21	0,35

Пример 2. В реактор помещают 30 частей метакрилонитрила, 70 частей диметилированного стирола, 1 часть алкилнафталинсульфоната натрия, 2 части лаурилбензолсульфоната натрия, 250 частей воды, 0,5 частей персульфата калия, 0,02 части серной кислоты и в качестве регулятора полимеризации 0,5 частей бутилового эфира уксусной кислоты. Приготовленную смесь (pH=4) подвергают эмульсионной полимеризации при 77°C в течение 8 ч, давая при этом эмульсию смолы (в дальнейшем соответствует обозначению «пример 2») характеристическая вязкость 0,78; конверсия 98%.

В реактор помещают 30 частей метакрилонитрила, 70 частей диметилированного стирола, 1 часть алкилнафталинсульфоната натрия, 2 части лаурилбензолсульфоната натрия, 250 частей воды, 0,5 частей перпиросернокислого калия, 0,02 части серной кислоты и в качестве регулятора полимеризации 0,2 части смешанного третичного меркаптана. Приготовленную смесь (pH=4) подвергают эмульсионной полимеризации

при 77°C в течение 12 ч. В результате получают эмульсию смолы (сравнительный пример 2). Характеристическая вязкость 0,45. Конверсия 80%.

30 частей эмульсии привитого каучука по примеру 1 смешивают с 70 частями эмульсии смолы по примеру 2 или сравнительному примеру 2. Приготовленную смесь высаливают, фильтруют, промывают водой и сушат. Полученный порошок месят и прокатывают, формуют под давлением. Приготовленные образцы подвергают испытаниям для определения различных физических свойств.

Результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

Эмульсия смолы	Пример 2	Сравнительный пример 2
Температура теплового ко- робления (2—1), °C	131	89
Ударная вязкость (3—1), кг/см/см ²	20	8
Прочность на разрыв (4—1), кг/см ²	276	420
Твердость (6—1)	112	96
Текучесть (7—1), мл/мин	0,11	0,25

Пример 3. Смесь из 50 частей полибутадиена, 15 частей акрилонитрила и 35 частей диметилированного стирола подвергают эмульсионной полимеризации. В результате графт-сополимеризации получают графт-каучук. После добавления 2 частей алкилнафталинсульфоната натрия, 2 частей лаурилбензолсульфоната натрия, 350 частей воды, 0,5 частей персульфата калия, 0,02 частей серной кислоты и в качестве регулятора полимеризации 0,5 частей бутилового эфира уксусной кислоты проводят эмульсионную полимеризацию при pH=4 и температуре 80°C, в течение 10 ч. Была получена эмульсия графт-каучука (пример 3). Характеристическая вязкость 0,82. Конверсия 98.

По аналогичной методике, заменяя лишь бутилацетат (0,5 частей) на смешанный третичный меркаптан (0,2 части), который играет роль регулятора полимеризации, получают эмульсию графт-каучука (сравнительный пример 3). В полимеризацию вступают мономеры, но графт-сополимеризация не идет.

Эмульсию графт-каучука по примеру 3 или сравнительному примеру 3 (30 частей) смешивают с эмульсией смолы по примеру 1 (70 частей). Приготовленную смесь высаливают, фильтруют, промывают, формуют под давлением. Образцы подвергались измерениям.

Определенные физические характеристики сведены в табл. 3.

Таблица 3

Эмульсия графт-каучука	Пример 3	Сравни- тельный пример 3
Температура теплового ко- робления (2—1), °C	129	109
Ударная вязкость (3—1), кг/см/см ²	11	3
Прочность на разрыв (1—1), кг/см ²	486	450
Твердость (6—1)	116	114
Текучесть (7—1), мл/мин	0,18	0,21

Пример 4. Смесь из 50 частей полибу-
тадиена, 15 частей метакрилонитрила,
35 частей диметилированного стирола под-
вергают эмульсионной полимеризации.
В результате графт-сополимеризации полу-
чают графт-каучук. После добавления к ука-
занной смеси 2 частей алкилнафталинсуль-
фоната натрия, 2 частей лаурилбензолсуль-
фоната натрия, 350 частей воды, персуль-
фата калия (0,5 частей), 0,02 частей серной
кислоты и в качестве регулятора полимери-
зации 0,5 частей бутилового эфира уксу-
сной кислоты велась эмульсионная полиме-
ризация. Режим процесса — 82°C, 10 ч.
pH=4. Получают эмульсию графт-каучука
(пример 4). Характеристическая вязкость
0,83. Конверсия 98%.

Используя аналогичную методику с тем
лишь изменением, что в качестве регулято-
ра полимеризации вместо бутилового эфи-
ра уксусной кислоты (0,5 частей) берут
смешанный третичный меркаптан (0,2 ча-
сти), готовят эмульсию графт-каучу-
ка (сравнительный пример № 4). В поли-
меризацию вступают мономеры, но графт-
сополимеризация отсутствует.

Таблица 4

Эмульсия графт-каучука	Пример 4	Сравни- тельный пример 4
Температура теплового ко- робления (2—1), °C	141	112
Ударная вязкость (3—1), кг/см/см ²	10	3
Прочность на разрыв (4—1), кг/см ²	490	452
Твердость (6—1)	122	116
Текучесть (7—1), мл/мин	0,12	0,18

Эмульсию графт-каучука по примеру 4
или сравнительному примеру 4 (30 частей)
смешивают с эмульсией смолы по приме-
ру 2 (70 частей). Приготовленную смесь
высаливают, фильтруют, промывают водой
и сушат. Полученный порошок замешива-

ют и прокатывают, формуют под давле-
нием. На приготовленных образцах изме-
рены различные физические свойства.

Результаты сведены в табл. 4.

5 Пример 5. В реактор помещают 30 ча-
стей акрилонитрила, 70 частей диметилиро-
ванного стирола, 120 частей воды, 2 части
лаурилбензолсульфоната натрия, 0,5 ча-
стей перпиросернокислого калия. Приготов-
ленную смесь (pH=8) подвергают эмуль-
сионной полимеризации при 70°C в течение
7 ч. В результате получают эмульсию смо-
лы. Параллельно, путем сополимеризации
полибутадиенового латекса (торговая мар-
ка «FS—2004», производится Firestone Co
Ltd (50 частей), акрилонитрила (15 частей)
и стирола (35 частей) готовят графт-
эмульсию. Эмульсия смолы и графт-эмуль-
сия смешаны, причем первая взята в коли-
честве 70 частей (твердого вещества), а
вторая — в количестве 30 частей (твердого
вещества). Приготовленную смесь высали-
вают, коагулируют, промывают водой и су-
шат. В результате получают порошок.

25 В реактор помещают 30 частей акрило-
нитрила, 70 частей стирола, 120 частей воды,
2 части лаурилбензолсульфоната натрия,
0,1 часть гидроокиси натрия и 0,5 частей
перпиросернокислого калия. Приготовлен-
ная смесь (pH=11) подвергают эмульсион-
ной полимеризации при 70°C в течение 8 ч,
в результате чего получена эмульсия смо-
лы. Эмульсию смолы смешивают с указан-
ной выше графт-эмульсией, причем первая
30 бралась в количестве 70 частей в расчете
на твердое вещество, а вторая — 30 частей.
Смесь высаливают, коагулируют, промыва-
ют водой и сушат. В результате получают
порошок (именуемый в дальнейшем «срав-
нительный пример 5—1»).

40 В реактор помещают 30 частей акрило-
нитрила, 70 частей α-метилстирола, 120 ча-
стей воды, 2 части алкилнафталинсульфа-
тата натрия, 0,001 части серной кислоты и
0,5 частей перпиросернокислого калия. Эту
смесь подвергают эмульсионной полимери-
зации при 70°C в течение 8 ч, в результате
чего получают эмульсию смолы. Последнюю
смешивают с графт-эмульсией, указанной
50 выше. Эмульсию смолы берут в количестве
70 частей (в расчете на твердую массу),
графт-эмульсию — 30 частей. Приготовлен-
ную смесь высаливают, коагулируют, про-
мывают водой и сушат. В результате полу-
чают порошок (см. сравнительный при-
мер 5—2).

55 Порошок замешивают и прокатывают
при 190°C в течение 10 мин и формуют под
давлением при 190°C в течение 10 мин, при-
чем конечное давление формования состав-
ляет 100 кг/см². Полученную плиту разре-
зают на пластины определенных размеров
и последние подвергают испытаниям для
определения различных физических свойств.

Результаты сведены в табл. 5.

Порошок	Пример 5	Сравнительный пример 5—1	Сравнительный пример 5—2
Характеристическая вязкость (1)	0,74	0,90	0,65
Температура теплового коробления (2—2), °C	102	82	106
Ударная вязкость (3—2), кг/см/см ²	21	22	21
Текучесть (7—2), мл/мин	0,6	1,2	0,2
Первоначальная окраска (8)	7	9	13
Удлинение при разрыве (5), %	56	80	51
Прочность на разрыв (4—2), кг/см ²	470	420	440
Твердость (6—2)	112	94	113

Пример 6. В реактор помещают полибутadiеновый латекс (50 частей), акрилонитрил (15 частей), диметилированный стирол (35 частей), воды (300 частей), алкилнафталинсульфонат натрия (2 части), пер-пироксидный калий (0,5 части) и серная кислота (0,02 части). Приготовленную смесь (рН=5) полимеризуют при 70°C в течение 8 ч, в результате чего получают графт-эмульсию, содержащую графт-полимер. Графт-эмульсию смешивают с эмульсией смолы примера 5, причем эмульсии берут из расчета, чтобы содержание твердой массы в эмульсиях составляло 30 частей и 70 частей соответственно. Указанную смесь высаливают, коагулируют, промывают водой и сушат. В результате получают порошок, который замешивают и прокатывают, а затем формуют под давлением. Приготовленные из порошка образцы испытывают на ударную вязкость (3—2) — 16,7 кг/см/см² (по Изоду с надрезом) и определяют температуру теплового коробления (2—2) 103°C.

Пример 7. В реактор загружают метакрилонитрил (30 частей), α-метилстирол (70 частей), воды (120 частей), алкилнафталинсульфонат натрия (2 части), серная кислота (0,001 части) и персульфат калия (0,5 части). Приготовленную смесь подвергают эмульсионной полимеризации при 75°C в течение 8 ч, в результате чего получают эмульсию смолы. Ее смешивают с графт-эмульсией примера 6, причем эмульсию берут из расчета, чтобы содержащиеся в них твердые массы составляли в смеси 70 частей и 30 частей соответственно. Приготовленную смесь высаливают, коагулируют, промывают водой и сушат. Полученный порошок замешивают и раскатывают, формуют под давлением и на образцах определяют физические свойства: температура теплового коробления (2—2) 135°C; ударная вязкость (3—2) 12,7 кг/см/см² (по Изоду с изломом).

Пример 8. В реактор загружают 30 частей метакрилонитрила, 70 частей димети-

лированного стирола, 2 части алкилнафталинсульфоната натрия, 0,001 части серной кислоты и 0,5 частей надсернокислого калия. Приготовленную смесь подвергают эмульсионной полимеризации при 70°C в течение 8 ч, в результате чего получают эмульсию смолы. Эмульсию смолы смешивают с графт-эмульсией примера 6, причем эмульсию берут из расчета, чтобы содержащиеся в них твердые массы составляли в смеси 70 частей и 30 частей соответственно. Приготовленную смесь высаливают, коагулируют, промывают водой и сушат. Полученный порошок замешивают и раскатывают, формуют под давлением и из пластины нарезают образцы, которые поступают на испытания. Температура теплового коробления (2—2) 128°C. Ударная вязкость (3—2) 12,0 кг/см/см² (по Изоду с изломом).

Пример 9. В реактор помещают 55 частей диметилированного стирола, 35 частей метилметакрилата, 10 частей акрилонитрила, 0,5 частей персульфата калия, 2,0 части акилнафталинсульфоната натрия, 2,0 части наурилбензолсульфоната натрия, 350 частей воды, 0,02 части серной кислоты и 0,5 частей толуола (в качестве регулятора полимеризации). Приготовленную смесь (рН=4) эмульсионно полимеризуют при 75°C в течение 6 ч. Получают эмульсию смолы (см. пример 9—1).

Характеристическая вязкость 0,62. Конверсия 98%.

По аналогичной приведенной выше методике, но используя в качестве регулятора полимеризации смешанный третичный меркаптан (0,5 частей) вместо толуола (0,5 частей) проводят эмульсионную полимеризацию. Режим полимеризации 75°C, 12 ч. В результате получают эмульсию смолы (см. сравнительный пример 9-1).

Характеристическая вязкость 0,59. Конверсия 98%.

В реактор помещают полибутеновый латекс (15 частей), диметилированный стирол (30 частей), метилметакрилат (45 частей),

акрилонитрил (10 частей), вода (240 частей), гидроперекись кумола (0,5 частей), лаурилбензолсульфонат натрия (2 части), дикстрин (1,0 часть), сульфат железа (0,01 часть), пирогосфорнокислый натрий (0,5 частей) и в качестве регулятора полимеризации ксилол (0,3 части). Смесь подвергают эмульсионной полимеризации при 87°C в течение 5 ч. В результате получают эмульсию смолы (см. пример 9-2).

Конверсия 98%.

Аналогичным способом, за исключением того, что в качестве регулятора полимеризации используют смешанный *трет*-меркаптан (0,3 части) вместо ксилола (0,3 части), проводят эмульсионную полимеризацию при 87°C в течение 12 ч. В результате получают эмульсию смолы (см. сравнительный пример 9—2). Конверсия 96%.

Смесь из 50 частей полибутадиена, 15 частей метакрилонитрила и 35 частей метилированного стирола подвергают эмульсионной полимеризации. При этом идет процесс графт-сополимеризации, приводящий к образованию графт-каучука. После добав-

ления алкилнафталин-сульфоната натрия (2 части), лаурилбензолсульфоната натрия (2 части), воды (350 частей), пер-пиросернокислого калия (0,5 частей), серной кислоты (0,02 части) и этилового эфира уксусной кислоты (0,5 части) в качестве регулятора полимеризации эмульсионную полимеризацию продолжают. Режим полимеризации: pH=4; температура 70°C; 9 ч. В результате получают эмульсию графт-каучука (см. пример 9-3).

Характеристическая вязкость 0,83. Конверсия 98%.

Аналогично, но за исключением того, что в качестве регулятора полимеризации используют смешанный третичный меркаптан (0,3 части) вместо 0,5 части этилацетата, проводят эмульсионную полимеризацию при 70°C в течение 13 ч. Получают эмульсию графт-каучука (см. сравнительный пример № 9-3). Конверсия 94%.

Физические свойства продуктов, отвечающих различным примерам, сведены в табл. 6.

Таблица 6

	Пример 9—1	Сравнительный пример 9—1	Пример 9—2	Сравнительный пример 9—2	Пример 9—3	Сравнительный пример 9—3
Температура теплового коробления (2—2), °C	118	115	103	103	118	116
Ударная вязкость (по Изоду с изломом) (3—2), кг·см/см ²	13	8	14	7	21	14
Текучесть (7—2), мл/мин	0,18	0,19	0,31	0,38	0,13	0,18

Пример 10. В реактор помещают 15 частей полибутадиенового латекса, 50 частей стирола, 240 частей воды, 0,5 части гидроперекиси кумола, 2,0 части лаурилбензолсульфоната натрия, 1,0 часть дикстрина, 0,01 части сульфата железа, 0,5 части пирогосфата натрия и в качестве регулятора полимеризации 0,3 части ксилола. Смесь подвергают эмульсионной полимеризации при 87°C в течение 5 ч.

В результате получают эмульсию графт-каучука.

Конверсия 98%.

Эмульсию графт-каучука высаливают, коагулируют, промывают водой и сушат. Полученный порошок замешивают и раскатывают, формуют под давлением. Приготовленные образцы поступают на испытания. Температура теплового коробления (2—2) 102°C; ударная вязкость (3—2) 18,2 кг/см/см² (по Изоду с изломом).

Пример 11. Полибутадиеновый латекс (FS-2204, продукт фирмы «Файрстон Ко»; 50 частей), акрилонитрил (15 частей), ароматический α -диметилстирол (35 частей), *трет*-бутанол (0,5 части), воду (350 частей),

натриевое производное алкилнафталинсульфоната (2 части), гидрат окиси натрия (0,1 часть) и персульфат калия (0,5 части) в качестве катализатора подвергают эмульсионной полимеризации при температуре 70°C в течение 8 ч с целью получения «привитой» эмульсии.

Степень конверсии 98%.

Отдельно акрилонитрил (30 частей), ароматический — диметилстирол (70 частей), натриевое производное алкилнафталинсульфоната (3 части), воду (100 частей), персульфат калия (0,5 части), серную кислоту (0,02 части) и *трет*-бутанол (0,5 части), подвергают эмульсионной полимеризации при температуре 75°C в течение 8 ч с целью получения «смоляной» эмульсии.

Степень конверсии 98%.

«Привитую» эмульсию (30 частей твердого материала) и смоляную эмульсию (70 частей твердого материала) смешивают. Смешанную эмульсию коагулируют, продукт промывают водой и высушивают. Полученный порошок перемешивают, на вальцах при температуре 190°C в течение

10 мин, формуют под давлением при 190°C и при окончательном давлении 100 кг/см² в течение 10 мин. Полученную пластину разрезают на образцы определенного раз-

мера, которые используют для измерения различных физических свойств.

Полученные результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Показатели	Примеры			
	11	12	13	14
Искажение первоначальной формы при нагревании, °C	128	123	112	115
Ударная прочность, кг/см/см ²	12	23	20	22
Прочность на разрыв, кг/см ²	480	480	450	460
Твердость	118	110	112	108
Свойства текучести, мл/мин	0,15	0,20	0,25	0,12

Пример 12. Акрилонитрил (30 частей), ароматический α-диметилстирол (70 частей), пропилацетат (0,5 части), натриевое производное алкилнафталинсульфоната (3 части), воду (200 частей), персульфат калия (0,5 части) и серную кислоту (0,02 части) подвергают эмульсионной полимеризации при температуре 75°C в течение 8 ч для получения «смоляной» эмульсии.

Степень конверсии 98%.

Полученную таким путем «смоляную» эмульсию (30 частей твердого вещества) смешивают с «привитой» эмульсией по примеру 1 (70 частей твердого материала). Полученную смесь коагулируют, продукт промывают водой и высушивают. Полученный порошок перемешивают на вальцах и затем формуют под давлением. Полученную пластинку также применяют для измерения различных физических свойств.

Пример 13. Полибутадиеновый латекс («FS-2004», продукт фирмы «Файрстон Ко»; 50 частей), акрилонитрил (15 частей), ароматический α-диметилстирол (35 частей), толуол (50 частей), воду (200 частей), диспропорционированную обитиновую кислоту (2 части), гидрат окиси натрия (0,1 часть) и персульфат калия (0,5 части, в качестве катализатора) подвергают эмульсионной полимеризации при температуре 70°C 8 ч. При пониженном давлении извлекали толуол для получения «привитой» эмульсии.

Степень конверсии 96%.

«Привитую» эмульсию, полученную как указано выше (40 частей твердого материала) смешивают с «смоляной» эмульсией по примеру 1 для справок (60 частей твердого материала). Смесь обрабатывают как указано в примере 1 и полученные таким путем пластинки применяют для измерения различных физических свойств.

Полученные результаты показаны в табл. 7.

Пример 14. Полибутадиеновый латекс («FS-2004», продукт фирмы «Файрстон Ко»; 50 частей), акрилонитрил (15 частей), ароматический α-диметилстирол (35 частей), толуол (0,01 часть), воду (200 частей), диспропорционированную аблетиновую кислоту (2 части), гидрат окиси натрия (0,1 части) и персульфат калия (0,5 части в виде катализатора) подвергают эмульсионной полимеризации при температуре 70°C в течение 10 ч для получения «привитой» эмульсии. Степень конверсии 94%.

«Привитую» эмульсию (40 частей твердого материала) смешивают с «смоляной» эмульсией по примеру 1 для справок (60 частей твердого материала). Смесь обрабатывают, как указано в примере 1, и полученную таким путем пластинку применяют для измерения различных физических свойств.

Полученные результаты показаны в табл. 7.

Таким образом, изобретение позволяет ускорить процесс получения сополимеров с хорошими физико-механическими свойствами.

Формула изобретения

Способ получения сополимеров путем водно-эмульсионной сополимеризации α-диметилстирола или его смеси с диеновым полимером (с (мет)акрилонитрилом и/или эфиром винилкарбоновой кислоты в присутствии эмульгатора, инициатора полимеризации и регулятора полимеризации, отличающийся тем, что, с целью ускорения процесса полимеризации и улучшения физико-механических свойств сополимеров, в качестве регулятора полимеризации используют 0,01—50 ч. от веса реакционной

смеси соединения, выбранного из группы, состоящей из толуола, ксилола, этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, третичного бутанола.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 3629211, кл. 260—80.78,
опублнк. 30.06.69 (прототип).

Составитель В. Полякова

Редактор Т. Никольская

Техред В. Серякова

Корректор О. Гусева

Заказ 370/20

Изд. № 237

Тираж 569

Подписное

НПО «Поиск» Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2