



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53152

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.XI.1965 (P 111 646)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1967

Kl. ~~39 b, 22/06~~

39 b¹, 7/04

MKP C 08 f

2/04

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Edward Grzywa, prof. dr inż. Zbigniew Jedliński

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

Sposób wytwarzania polistyrenu o podwyższonej udarności

1

Niektóre tworzywa termoplastyczne posiadają ograniczone zastosowanie ze względu na niezadawalające własności fizykomechaniczne, szczególnie kruchość. Braki te do pewnego stopnia mogą być zmniejszone różnymi metodami zwiększającymi udarność, jak zwiększenie ciężaru cząsteczkowego polimeru, zastosowanie włókna szklanego jako napełniacza, kopolimeryzacja z odpowiednimi monomerami, zmiana krystaliczności polimeru, odpowiednia orientacja cząsteczek w jednym lub dwóch kierunkach, plastyfikacja, dodatek pewnych ilości kauczukopodobnych materiałów. Metoda wprowadzenia kauczuków do polimerów termoplastycznych prowadzi do znacznej poprawy udarności stosunkowo kruchych tworzyw i stanowi podstawę wielu wielotonażowych produkcji.

Kauczuk mieszany mechanicznie z gorącym termoplastycznym polimerem może całkowicie lub częściowo rozpuszczać się w tworzywie lub może tworzyć oddzielną rozdrobnioną fazę. Zdolność do rozpuszczenia zależy od powinowactwa pary kauczuk — tworzywo która jest funkcją struktury chemicznej. Duży materiał doświadczalny dla polistyrenu, kopolimeru styrenu z akrylonitrylem i polichlorku winylu wskazuje, że dla poważniejszego wzmocnienia kauczuk winien znajdować się w formie oddzielnej rozdrobnionej fazy. W stosunku do kauczuku stawia się następujące wymagania: nierozpuszczalny, lecz mieszający się z tworzywem, dający rozdrobnioną oddzielną fazę,

2

posiadający dobrą adhezję do tworzywa, zdolność absorbowania energii. Ponad to ważna jest optymalna wielkość cząstek zdyspergowanego kauczuku i rozrzut rozdrobnienia, oraz to, aby temperatura przemiany drugiego rzędu była poniżej 0°C.

Całkowita nierozpuszczalność kauczuku idzie zazwyczaj w parze ze złą adhezją, dlatego wybiera się zwykle kauczuk posiadający ograniczone powinowactwo do tworzywa. Brak jest bezpośrednich danych o optymalnej wielkości cząstek rozproszonej fazy kauczuku w mieszaninie, lecz pośrednie dane mówią o pewnym optimum stopnia rozdrobnienia.

Znanych jest kilka zasadniczych sposobów wytwarzania mieszanek tworzyw termoplastycznych z elastomerami.

Celem tych wszystkich sposobów jest otrzymanie optymalnej dyspersji jednego składnika w drugim. Najprostszą jest metoda mieszania mechanicznego odpowiednich elastomerów z tworzywami termoplastycznymi. Zazwyczaj stosuje się do tego celu mieszarki zamknięte lub walcarki. Druga metoda polega na mieszanii lateksu odpowiedniego polimeru termoplastycznego z lateksem kauczukowym i wydzielaniu przez koagulację lub suszenie w suszarkach rozpyłowych. Inna metoda polega na polimeryzacji monomeru lub monomerów tworzywa termoplastycznego w obecności kauczuku. Proces ten może być przeprowadzony w bloku, emulsji, suspensji, lub rozpuszczalniku.

W tej ostatniej metodzie następuje zazwyczaj szczepienie rosnącego łańcucha polimeru na kauczuku, co w rezultacie daje dalszą modyfikację własności w porównaniu z pierwszymi dwoma metodami, ze względu na lepszą adhezję dwóch polimerów.

Polistyren był pierwszym tworzywem termoplastycznym wzmocnionym kauczukiem.

Literatura patentowa obejmuje zastosowanie szeregu elastomerów, mieszanych jedną z opisanych powyżej metod z polistyrenem. Stosowane dotychczas elastomery posiadają zazwyczaj zbyt duże lub zbyt małe powinowactwo z polistyrenem, niewystarczającą adhezję lub też zbyt wysoką temperaturę przemiany drugiego rzędu.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie kopolimeru butadienu z trójchloroetylenem w charakterze elastomeru dla wzmocnienia polistyrenu.

Kopolimer butadienu z trójchloroetylenem przygotowuje się drogą polimeryzacji monomerów w emulsji, w obecności redukcyjno-utleniającego układu inicjującego, na emulgatorze anionowym w obecności regulatorów ciężaru cząsteczkowego, zmniejszających także usieciowanie polimeru.

Otrzymany lateks, zawierający kauczukopodobny kopolimer butadienu z trójchloroetylenem o zawartości trójchloroetyleny od 0,5 do 15% wagowych może być mieszany z lateksem polistyrenu i wydzielony przy pomocy suszarki rozpyłowej, lub zastosowany do szczepienia na nim rosnącego polimeru styrenu, przy czym stosuje się go korzystnie w ilości 10—30% wagowych w stosunku do wytwarzanego tworzywa. Przykład. W 1200 ml wody rozpuszcza się 50 g sulfonowanych węglowodorów parafinowych i 10 g siarczany potasu. Do roztworu emulgatora o pH 10—11,5 dodaje się przygotowany uprzednio w 300 ml wody roztwór 0,6 g wersenianu dwusodowego, 2 g rongalitu i 0,5 g siedmiowodnego siarczany żelazawego. Zmieszane roztwory wlewa się do ciśnieniowego zbiornika, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejno-chłodzący. Do aparatu dozuje się 200 g trójchloroetyleny z rozpuszczonym w nim 2 g czterochlororku węgla i 2 g dwusiarczku ksantogenianu dwuizopropylowego, oraz 800 g butadienu. Włącza się mieszadło i zawartość autoklawu chłodzi do +5°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury dozuje się 1,5 g hydronadtlenku α -pinenu i polimeryzację prowadzi się w czasie 6—12 godzin.

Otrzymany w ten sposób lateks, zawierający

100—400 g kopolimeru butadienu z trójchloroetylenem miesza się z 1200 ml wodnego roztworu 37,5 g emulgatora, sulfonowanych węglowodorów parafinowych i 2—5 g inicjatora nadsiarczany potasu. Następnie dodaje się 900—600 g styrenu i całość wlewa do aparatu zaopatrzonego w płaszcz grzejny i mieszadło. Po wytworzeniu emulsji przy pomocy mieszadła zawartość ogrzewa się do temperatury 40—60°C i utrzymuje w tej temperaturze 6—12 godzin. Po zakończeniu polimeryzacji odparowuje się nieprzereagowane monomery a polimer zawarty w lateksie wydziela się w postaci proszku przez odparowanie wody w suszarce rozpyłowej. Otrzymany proszek przetwarza się znanyymi sposobami na wyciągaczce, walcarki, lub mieszalniku zamkniętym na granulaty odpowiedni do wytrysku.

Otrzymane w ten sposób tworzywo charakteryzuje się znaczną poprawą uduchności w stosunku do produkowanego polistyrenu, ładnym wyglądem zewnętrznym, łatwością barwienia.

Uduchność polistyrenu wysokoudarowego w kG cm/cm², otrzymanego według różnych metod, przedstawiono w poniższej tablicy.

Polistyren mieszany z kauczukiem-butadienowo-styrenowym	Polistyren według wynalazku z 15%ami wagowymi kopolimeru butadienu z trójchloroetylenem	
	Polistyren mieszany z kopolimerem.	Styren szczepiony na kopolimerze.
25—30	40—50	65—80

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polistyrenu o podwyższonej uduchności, drogą szczepienia styrenu na elastomerze lub drogą zmieszania mechanicznego polistyrenu z elastomerem **znamienny tym**, że jako elastomer stosuje się kopolimer butadienu z trójchloroetylenem zawierający w swoim składzie 0,5 do 15% wagowych trójchloroetyleny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimer butadienu z trójchloroetylenem stosuje się w ilości 10—30% wagowych w stosunku do wytwarzanego tworzywa.

