



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.03.74 (P. 169674)

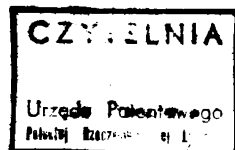
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.02. 1977

MKP C08g 39/00

Int. Cl.² C08L 69/00
C08K 5/10



Twórcy wynalazku: Leszek Makaruk, Bronisław Krajewski, Zbigniew Wielgosz, Irena Słowikowska, Irena Daniewska, Leszek Łukasik

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób antyplastyfikowania poliwęglanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób antyplastyfikowania poliwęglanów, zwłaszcza aromatycznych, dzięki czemu podwyższa się moduł sprężystości i zwiększa wytrzymałość na rozciąganie tych tworzyw. Poliwęglany o takich własnościach służą do wytwarzania folii oraz kształtek wykorzystywanych na przykład w przemyśle maszynowym.

Jak wiadomo, rozpuszczalne w polimerze substancje małowcząsteczkowe powodują jego zmęczenie, tj. plastyfikację. Jednak dodatek niektórych substancji powoduje w pewnym zakresie stężeń i temperatur usztywnienia polimeru, wzrost jego modułu sprężystości i wytrzymałości na rozciąganie oraz spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu. Tego rodzaju zjawisko według W. J. Jacksona i J. R. Caldwell (patrz: Advan. Chem. Ser. 48, 185 (1965) oraz J. Appl. Polym. Sci. 2, 211, 227 (1967) zostało nazwane antyplastyfikacją. Mechanizm antyplastyfikacji polimerów jest opisany przez L. Makaruka w Wydawnictwie Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1974 r.

Znane i dotychczas stosowane sposoby antyplastyfikacji polegają na dodawaniu w procesie przetwórczym poliwęglanów związków typu glikolu polistyrenowego, tioglikolu polistyrenowego, pochodnych alkoholu abietylowego, pochodnych kwasu abietynowego, monoalkilofenoli z grupą alkilową zawierającą 4—12 atomów węgla lub aromatycznych węglowodorów zawierających 30—75% chloru w pierścieniach. Najczęściej stosowane do

2

tego celu na przykład według opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 3 240 735 i 3 254 047 są chlorowane węglowodory aromatyczne. Są to mieszaniny dwu- i trójfenyli o różnym stopniu schlorowania. W czystej postaci związki te są trudno dostępne, a oczyszczanie ich jest wysoce kłopotliwe.

Okazało się, że poliwęglany można antyplastyfikować w sposób prosty i dogodny przez dodanie w czasie ich przetwarzania dwuustrów bisfenoli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, na którym R oznacza grupę alkilidenową o 1—3 atomach węgla, ewentualnie chlorowcowaną, grupę karbonylową lub grupę eterową, R' oznacza ewentualnie chlorowcowaną grupę acetylową lub benzoilową, a X oznacza atomy chlorowca.

Według wynalazku R oznaczające grupę alkilidenową ewentualnie chlorowcowaną oznaczają grupę metylenową, grupę 1,1-etylidenową, grupę 2,2-propylenową, grupę 2,2-dwuchloro-1,1-winyldenową i grupę 1,2,2,2-czterochloro-1,1-etylidenową.

W sposobie według wynalazku dwuistry bisfenoli o wzorze przedstawionym na rysunku, na którym, R,R' i X mają wyżej podane znaczenie dodaje się do poliwęglanów w procesie ich przetwarzania w ilości 1—40% wagowych. W przypadku kształtek otrzymywanych metodą wtrysku związki te można stosować w ilości 1—25% wagowych w stosunku do poliwęglanów. Jako antyplastyfikatory wyrażone ogólnym wzorem przed-

stawionym na rysunku według wynalazku stosuje się korzystnie takie związki, jak 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchloro-/lub dwubromo-/fenylo/propan, 2,2-bis/4-benzoksy-3,5-dwubromofenylo/propan, 1,1-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/-2,2-dwuchloroetylen, 2,2-bis/4-benzoiloksy-3,5-dwuchlorofenylo/propan, 2,2-bis 4-[2',4'-dwuchlorobenzoiloksy/-3,5-dwuchlorofenylo]propan, 1,1-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/-2,2,2-trójkloroetan i inne.

Dwuestry bisfenoli stosowane według wynalazku charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w polimerze, co wynika z obecności grup estrowych w ich cząsteczkach, a wskutek oddziaływania polarnych atomów chlorowca z makrocząsteczkami poliwęglanu zwiększa się energia kohezji międzycząsteczkowej, co wpływa wydatnie na polepszenie własności mechanicznych polimeru.

Poliwęglany antyplastifikowane sposobem według wynalazku odznaczają się niższą niż w przypadku poliwęglanów czystych lepkością stopową, co polepsza własności przetwórcze.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 45 g poliwęglanu dianu i 5 g 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/propanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i wylewa na poziomą płytę szklaną między metalowe ramki. Po odparowaniu rozpuszczalnika w temperaturze 35°C folię suszy się w ciągu 24 godz. w temperaturze 80°C. Tak otrzymana antyplastifikowana folia w porównaniu do czystej folii poliwęglanowej wykazuje wzrost modułu sprężystości przy statycznym rozciąganiu z 20000 kG/cm² do 23600 kG/cm², a wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 do 615 kG/cm².

Przykład II. 35 g poliwęglanu dianu i 15 g 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/propanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i otrzymuje folię sposobem opisanym w przykładzie I. Tak wytworzona antyplastifikowana folia wykazuje w porównaniu do czystej folii poliwęglanowej wzrost modułu sprężystości przy statycznym rozciąganiu z 20000 do 24100 kG/cm² i wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 do 700 kG/cm².

Przykład III. 40 g poliwęglanu dianu i 10 g 2,2-bis/4-benzoksy-3,5-dwubromofenylo/propanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i otrzymuje folię sposobem opisanym w przykładzie I. Wytworzona folia wykazuje w porównaniu do czystej folii poliwęglanowej wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 kG/cm² do 620 kG/cm².

Przykład IV. 45 g poliwęglanu dianu i 5 g 1,1-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/2,2-dwuchloroetylenu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i otrzymuje folię sposobem opisanym w przykładzie I. Tak wytworzona folia wykazuje w porównaniu do czystej folii poliwęglanowej wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 kG/cm² do 600 kG/cm².

Przykład V. 35 g poliwęglanu dianu i 15 g 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwubromofenylo/propanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku me-

tylenu i otrzymuje folię sposobem opisanym w przykładzie I. Tak wytworzona folia wykazuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 do 600 kG/cm².

5 Przykład VI. 40 g poliwęglanu dianu i 10 g 2,2-bis/4-benzoiloksy-3,5-dwuchlorofenylo/propanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i otrzymuje się folię sposobem opisanym w przykładzie I. Wytworzona folia wykazuje wzrost wytrzymałości z 500 do 590 kG/cm².

Przykład VII. 40 g poliwęglanu dianu i 10 g 2,2-bis 4-[2',4'-dwuchlorobenzoiloksy/3,5-dwuchlorofenylo]propanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i otrzymuje się folię sposobem opisanym w przykładzie I. Tak otrzymana folia wykazuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 do 680 kG/cm².

Przykład VIII. 30 g poliwęglanu dianu i 20 g 1,1-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/-2,2,2-trójkloroetanu rozpuszcza się w 1 litrze wysuszonego chlorku metylenu i otrzymuje folię sposobem opisanym w przykładzie I. Tak otrzymana folia wykazuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 500 do 720 kG/cm².

25 Przykład IX. 1400 g poliwęglanu dianu w postaci proszku miesza się w ciągu 1 godziny w młynku kulowym z 600 g 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/propanu, a następnie suszy się, granuluje i przerabia metodą wtrysku w sposób ogólnie stosowany dla poliwęglanu. Wytworzone kształtki z antyplastifikowanego poliwęglanu wykazują w porównaniu do odpowiednich kształtek z czystego polimeru wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 640 kG/cm² do 811 kG/cm² i wzrost modułu sprężystości przy zginaniu z 23600 kG/cm² do 30200 kG/cm².

Przykład X. 1900 g poliwęglanu dianu w postaci proszku miesza się ze 100 g 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/propanu w ciągu 1 godziny w młynku kulowym, suszy, granuluje i otrzymuje kształtki wtryskowe metodą ogólnie stosowaną dla poliwęglanu. Wytworzone tym sposobem kształtki wykazują w porównaniu do odpowiednich kształtek z czystego poliwęglanu wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 640 kG/cm² do 710 kG/cm² i wzrost modułu sprężystości przy zginaniu z 23600 kG/cm² do 27000 kG/cm².

Przykład XI. 1500 g poliwęglanu dianu w postaci proszku miesza się z 500 g 2,2-bis/4-acetoksy-3,5-dwuchlorofenylo/propanu w ciągu 1 godziny w młynku kulowym, suszy, granuluje i otrzymuje kształtki wtryskowe metodą ogólnie stosowaną dla poliwęglanu. Otrzymane tym sposobem kształtki wykazują w porównaniu do odpowiednich kształtek z czystego poliwęglanu wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 640 kG/cm² do 857 kG/cm² i wzrost modułu sprężystości przy zginaniu z 23600 kG/cm² do 34000 kG/cm².

Zastrzeżenie patentowe

Sposób antyplastifikowania poliwęglanów podczas ich przetwarzania, znamienny tym, że w pro-

cesie przetwarzania poliwęglanów dodaje się dwu-
estry bisfenoli o wzorze ogólnym przedstawionym
na rysunku, na którym R oznacza grupę metyle-
nową, grupę 1,1-etylidenową, grupę 2,2-propyleno-
wą, grupę 2,2-dwuchloro-1,1-winyldenową, grupę

1,2,2,2-czterochloro-1,1-etylidenową, grupę karbo-
nylową lub grupę eterową, R' oznacza ewentual-
nie chlorowaną grupę acetylową, lub grupę benzo-
ilową, a X oznacza atomy chlorowca w ilości 1—
40% wagowych w stosunku do poliwęglanu.

