



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232547

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 279/02

(22) Přihlášeno 24 08 83
(21) (PV 6157-83)

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

VYROUBAL ČESTMÍR ing., ZACH JIŘÍ ing., KARÁSEK BŘETISLAV ing.,
PAVLÍČEK JIŘÍ ing., PETRŮ VLADIMÍR ing., MANDÍK LADISLAV ing. CSc.,
KROFTÁ KAREL ing., KOVÁŘÍK JAN, SEINER FRANTIŠEK ing.,
KUCHAŘÍKOVÁ IRENA ing., DUŠEK STANISLAV ing., SVOBODA FRANTIŠEK,
KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob přípravy houževnatého polystyrenu

Houževnaté polystyreny se zlepšenou rázovou houževnatostí a tažností se připravují blokovým nebo blokove suspenzním postupem s použitím polybutadienového kaučuku s vysokou molekulovou hmotností a širokou distribucí molekulových hmotností, který obsahuje více než 95 % cis-1,4 struktur nebo směsi tohoto kaučuku s polybutadienovým kaučukem o nižší molekulové hmotnosti, užší distribuci molekulových hmotností, obsahujícím nízký obsah cis-1,4 struktur.

Vynález se týká způsobu přípravy houževnatého polystyrenu se zlepšenou rázovou houževnatostí a tažností technologickými postupy, jejichž prvním stádiem je bloková předpolymerace styrenu v přítomnosti rozpuštěného polybutadienového kaučuku. Způsob přípravy podle vynálezu používá jako kmenový polymer pro roubování styrenu polybutadienový kaučuk s vysokou molekulovou hmotností a širokou distribucí molekulových hmotností, obsahující více než 95 % cis-1,4 struktur nebo směs tohoto kaučuku s polybutadienovým kaučukem o nižší molekulové hmotnosti a užší distribuci molekulových hmotností, obsahujícím nízký obsah cis-1,4 struktur.

Houževnaté polystyreny se v současné době vyrábějí převážně blokovými nebo blokově-suspenzními postupy, pro něž je společná bloková předpolymerace styrenu v přítomnosti polybutadienového kaučuku rozpuštěného v monomerním styrenu. Bloková předpolymerace je velmi důležitým stádiem přípravy houževnatých polystyrenů polymeračními postupy. Nastává při ní vedle homopolymerace styrenu roubování styrenu na polybutadienový kaučuk a vytváří se dvoufázová struktura s kaučukovitými částicemi uloženými v matici homopolystyrenu.

Pro výrobu houževnatého polystyrenu se dnes používají ponejvíce polybutadienové kaučuky s nízkým obsahem 1,2-adicí, připravované roztokovou polymerací.

První skupina používaných kaučuků jsou polybutadienové kaučuky s nízkým obsahem cis-1,4 struktur, pohybujícím se v rozmezí 35 až 55 % a obsahem 1,2-adicí kolem 10 %. Jejich viskozitní molekulové hmotnosti leží v rozmezí 200 000 až 250 000 a distribuce molekulových hmotností charakterizovaná poměrem hmotnostní a číselné průměrné molekulové hmotnosti - koeficientem polydisperzity M_w/M_n - je relativně úzká (M_w/M_n leží v rozmezí 2,0 až 3,5).

Viskozity 5% roztoků těchto kaučuků ve styrenu při 25 °C se pohybují v rozmezí 70 až 190 . 10⁻⁶ m² . s⁻¹. Druhou skupinu polybutadienových kaučuků tvoří polymery s vysokým obsahem cis-1,4 struktur (zpravidla nad 90 %) a obsahem 1,2-adicí kolem 2 %. Rozmezí jejich molekulových hmotností stanovených viskozimetricky je 190 000 až 220 000, koeficient polydisperzity M_w/M_n 3,2 až 3,8 a viskozita 5% roztoků těchto kaučuků ve styrenu při 25 °C 80 až 120 . 10⁻⁶ m² . s⁻¹.

Houževnaté polystyreny připravované s použitím shora uvedených dvou typů polybutadienových kaučuků se vyznačují poměrně dobrou vrubovou houževnatostí. Pro řadu aplikací např. pro výrobky vyráběné hlubokým tažením, výrobky používané za snížených teplot, výrobky přecházející do styku s látkami vyvolávajícími vznik prasklin vlivem tzv. koroze za napětí však nemají žádoucí morfologickou strukturu kaučukovitých částic, která podmiňuje vysokou rázovou houževnatost, vysokou tažnost a zlepšenou odolnost proti korozi za napětí.

Houževnaté polystyreny se zlepšenou rázovou houževnatostí a zvýšenou tažností lze připravit podle postupu, který je předmětem tohoto vynálezu.

Způsob přípravy houževnatých polystyrenů podle vynálezu se týká polymeračních procesů přípravy houževnatého polystyrenu s blokovou předpolymerací styrenu v přítomnosti rozpuštěného polybutadienového kaučuku a jeho podstatou je použití polybutadienového kaučuku jako roubovacího základu, přičemž tento kaučuk má vyšší molekulovou hmotnost a širší distribuci molekulových hmotností, než dosud mají používané polybutadienové kaučuky z obou dříve uvedených skupin.

Viskozitní molekulové hmotnosti polybutadienových kaučuků navržených k použití podle vynálezu mají hodnoty ležící v rozmezí mezi 250 000 až 320 000 při hodnotách koeficientu polydisperzity M_w/M_n 4,2 až 7,0. Hodnoty kinematické viskozity 5% roztoků těchto kaučuků ve styrenu při 25 °C leží v rozmezí 170 až 300 . 10⁻⁶ m² . s⁻¹. Obsah cis-1,4 struktur v těchto kaučucích je vyšší než 95 %.

Podle vynálezu se navrhuje použití těchto polybutadienových kaučuků buď samotných, nebo ve směsi s polybutadienovými kaučuky z vpředu uvedené první skupiny, to jest s polybutadienovými kaučuky se smíšenou mikrostrukturou (obsah cis-1,4 struktur 35 až 52 %) a užší distribucí molekulových hmotností (M_w/M_n 2,2 až 3,8).

Při použití polybutadienových kaučuků s vysokou molekulovou hmotností a širokou distribucí molekulových hmotností nebo jejich směsí s polybutadienovými kaučuky zmíněné první skupiny probíhá přeměna kontinuální kaučukové fáze v diskretní kaučukovité částice (inverze fází) při vyšších hladinách viskozit předpolymeru a je ukončena při vyšších stupních přeměny monomerního styrenu, což vede k tvorbě kaučukovitých částic o větší střední velikosti částic a ke zvýšenému obsahu gelové (kaučukové) fáze ve výsledném polymeru.

Takto se postupem podle vynálezu získávají v důsledku změnšného morfologického uspořádání kaučukové složky v polymeru a v důsledku zvýšeného obsahu gelu houževnaté polystyreny se zlepšenou rázovou houževnatostí a zvýšenou tažností.

Následující příklady charakterizují postup podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

V reaktoru o celkovém objemu 60 l bylo rozpuštěno ve 36 l monomerního styrenu 1 890 g polybutadienového kaučuku s viskozitní molekulovou hmotností 220 000, koeficientem polydisperzity $M_w/M_n = 2,8$, viskozitou roztoku $90 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a obsahem 40 % cis-1,4 struktur vedle 50 % trans-1,4 struktur a 10 % 1,2-adicí. Po 1 hodině rozpouštění kaučuku při teplotě 75 °C bylo přidáno 21,6 g terc-dodecylmercaptanu a 38,4 g dibenzoylperoxidu a teplota následně zvýšena na 90 °C. Předpolymerace se prováděla 4 hodiny při této teplotě při rychlosti míchadla 340 ot/min.

Dokončení inverze fází indikované vytvořením hlubokého viru na hladině předpolymeru nastalo při dosažení konverze 17,3 %. Po 4 hodinách předpolymerace byl při 30% konverzi monomeru předpolymer převeden do vodní suspenze přídavkem 10 l destilované vody a 7,5 l stabilizační suspenze na bázi fosforečnanu vápenatého. Po přídavku 30 g terc-butylyperbenzoátu bylo pokračováno v polymeraci v suspenzním stavu 4 hodiny při teplotě 112 °C a 3 hodiny při teplotě 127 °C.

Velikost kaučukových částic v získaném polymeru byla 0,5 až 2 mikrometry, obsah gelového podílu polymeru činil 13 %. U polymeru byla naměřena rázová houževnatost $77 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ a tažnost 41 %.

P ř í k l a d 2

V reaktoru jako v příkladu 1 bylo rozpuštěno ve 36 l styrenu 1 890 g polybutadienového kaučuku s viskozitní molekulovou hmotností 300 000, koeficientem polydisperzity $M_w/M_n = 4,7$, viskozitou roztoku $265 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a obsahem cis 1,4 struktur 97 %. Přidané množství regulátoru molekulové hmotnosti a iniciátorů a provedení jednotlivých stupňů polymerace byly stejné jako v příkladu 1. Vytvoření hlubokého viru bylo pozorováno při 24,0% konverzi.

Předpolymerace byly ukončena za 3 hodiny při 90 °C při konverzi 27,0 %.

Velikost kaučukovitých částic v získaném polymeru byla 1 až 25 mikrometrů, obsah gelové fáze činil 15 %. Polymer vykazoval rázovou houževnatost $112 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ a tažnost 52 %.

P ř í k l a d 3

V reaktoru jako v příkladu 1 byla rozpuštěna ve 36 l styrenu směs 945 g polybutadienu s viskozitní molekulovou hmotností 30 000, koeficientem polydisperzity $M_w/M_n = 4,7$, viskozitou roztoku $265 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a obsahem cis-1,4 struktur 97 % a 945 g polybutadienového kaučuku charakterizovaného v porovnávacím příkladu 1. Obsah prvního kaučuku ve směsi kaučuků činí tedy 50 % hmotnostních. Přidané množství regulátoru molekulové hmotnosti a iniciátorů a provedení jednotlivých stupňů polymerace byly stejné jako v příkladu 1. Vytvoření hlubokého víru bylo pozorováno při 23,5% konverzi. Předpolymerace byly ukončena za 3 hodiny při 90 °C při konverzi 28,5 %.

Velikost kaučukovitých částic v získaném polymeru byla 1 až 18 mikrometrů, obsah gelové fáze činil 16 %. Polymer vykazoval rázovou houževnatost $107 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ a tažnost 51 %.

P ř í k l a d 4

V reaktoru jako v příkladu 1 byla rozpuštěna ve 36 l styrenu směs 190 g polybutadienu s viskozitní molekulovou hmotností 300 000, $M_w/M_n = 4,7$, $\eta = 265 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a obsahem cis-1,4 struktur 97 % a 1 710 g polybutadienového kaučuku charakterizovaného v porovnávacím příkladu 1. Obsah prvního kaučuku ve směsi kaučuků činí tedy 10 % hmotnostních. Přidané množství regulátoru molekulové hmotnosti a iniciátorů a provedení jednotlivých stupňů polymerace byly stejné jako v příkladu 1. Hluboký vír se vytvořil při konverzi 23,0 %. Předpolymerace byla ukončena po 3,5 hodinách při 90 °C, při konverzi 32,3 %.

Velikost kaučukovitých částic v získaném polymeru byla 1 až 14 mikrometrů, obsah gelové fáze činil 15 %. Polymer vykazoval rázovou houževnatost $88 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ a tažnost 46 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy houževnatého polystyrenu s blokovou předpolymerací styrenu v přítomnosti rozpuštěného polybutadienového kaučuku, vyznačený tím, že se jako kmenový polymer pro roubování styrenu použije polybutadienový kaučuk (A) s viskozitní molekulovou hmotností 250 000 až 320 000, koeficientem polydisperzity $M_w/M_n = 4,2$ až 7,0, viskozitou 5% roztoků těchto kaučuků ve styrenu při 25 °C 170 až $300 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a obsahem cis-1,4 struktur více než 95 % nebo směs tohoto kaučuku s polybutadienovým kaučukem (B) obsahujícím 35 až 52 % cis-1,4 struktur, a viskozitní molekulovou hmotností 190 000 až 270 000, koeficientem polydisperzity $M_w/M_n = 2,2$ až 3,8 a viskozitou 5% roztoků těchto kaučuků ve styrenu při 25 °C 70 až $190 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, přičemž obsah první složky ve směsi kaučuků není menší než 5 % hmotnostních.