

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63001

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 b⁴, 33/02

Zgłoszono: 30.VI.1966 (P 115 371)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 f, 33/02

Opublikowano: 24.VI.1971

UKD

Twórca wynalazku: Eric Paul Cizek

Właściciel patentu: General Electric Company, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Tworzywo sztuczne do produkcji wyrobów o dużej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie

1 Przedmiotem wynalazku jest sztuczne tworzywo do produkcji wyrobów o dużej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie.

Ze względu na stosunkowo niską cenę i niektóre własności fizykochemiczne, polistyren jest szeroko stosowany w technice. Do niektórych celów tworzywo to nie może być jednak stosowane ze względu na nieodpowiednie własności fizyczne, a zwłaszcza niedostateczną wytrzymałość na zginanie i rozciąganie. W celu usunięcia tych wad stosuje się tworzywo styrenowe modyfikowane lub kopolimery styrenu. Znane sposoby modyfikowania umożliwiają wprawdzie polepszanie wytrzymałości tworzywa polistyrenowego, ale równocześnie powodują z reguły pogorszenie innych cech tworzywa. Tak np. stosowana często metoda kopolimeryzacji styrenu z butadienem i akrylonitrylem umożliwia otrzymywanie tworzywa mniej kruchego niż sam polistyren, ale produkt taki ma znacznie gorszy połysk niż polistyren.

Stwierdzono, że wytrzymałość polistyrenu na zginanie i na rozciąganie można znacznie zwiększyć przez dodatek politlenku fenylenu, przy czym zasadniczo nie pogarsza się innych własności polistyrenu, a poprawa wytrzymałości jest o wiele większa od tej, której należałoby oczekiwać na podstawie dodanej ilości politlenku fenylenu.

Tworzywo według wynalazku otrzymuje się przez zmieszanie polistyrenu z politlenkiem fenylenu o ogólnym wzorze podanym na rysunku,

2 w którym **n** oznacza liczbę całkowitą większą niż 100, a **R** i **R'** niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru, jednowartościowe rodniki węglowodorowe nie zawierające trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α , rodniki chlorowcowęglowodorowe o co najmniej 2 atomach węgla pomiędzy atomem chlorowca i pierścieniem fenolowym nie zawierające trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α , grupy węglowodorksyłowe nie zawierające alifatycznego trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α lub grupy chlorowcowęglowodorksyłowe o co najmniej 2 atomach węgla pomiędzy atomem chlorowca i pierścieniem fenolowym, nie zawierające alifatycznego trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α .

Typowymi przykładami jednowartościowych rodników węglowodorowych **R** i **R'** we wzorze politlenku fenylenu są rodniki alkilowe i cykloalkilowe takie jak rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, II-rzęd. butylowy, III-rzęd. butylowy, izobutylowy, cyklobutylowy, amyłowy, cyklopentylowy, heksylowy, cykloheksylowy, metylocykloheksylowy, etylocykloheksylowy, oktyłowy, decylowy, oktadecylowy, a także rodniki alkenylowe i cykloalkenylowe, takie jak rodnik winylowy, alilowy, butenylowy, cyklobutenylowy, izopentenylowy, cyklopentenylowy, linilowy oraz rodniki alkinyłowe, takie jak rodnik propargilowy, rodniki aryłowe i alkaryłowe, takie jak rodnik fenylowy, tolilowy, etylofenylowy, ksylilowy, naf-

tylowy i metylonaftylowy, jak również rodniki aralkilowe, takie jak rodnik benzyłowy, fenyloetyłowy, fenylopropylowy i toliłoetyłowy.

Przykładami jednowartościowych rodników chlorowcowęglowodorowych **R** i **R'** są chlorowcowe pochodne wyżej wymienionych rodników węglowodorowych, z wyjątkiem pochodnych chlorowcometylowych i pochodnych zawierających chlorowiec w pozycji α , mające jeden lub kilka atomów chlorowca oddzielonych od wolnej wartościowości co najmniej dwoma atomami węgla. Są to np. rodniki takie jak rodnik 2-chloroetyłowy, 2-bromoetyłowy, 2-fluoroetyłowy, 2,2-dwuchloroetyłowy 2- i 3-bromopropylowy, 2,2-dwufluoro-3-jodopropylowy, 2-, 3- i 4-bromobutylowy, 2-, 3-, 4- i 5-fluoroamylowy, 2-chlorowinylowy, 2- i 3-bromoallilowy, 2- i 3-fluoropropargilowy, mono-, dwu-, trój-, cztero- i pięciochlorofenyłowy, mono-, dwu-, trój- i czterobromotolilowy, chloroetylofenylowy, etylochlorofenyłowy, fluoroksyliłowy, chloronaftylowy, bromobenzyłowy, jodofenyloetyłowy, fenylochloretylowy, bromotoliloetyłowy itp.

Przykładami jednowartościowych grup węglowodorksyłowych **R** i **R'** są grupy takie jak grupa metoksyłowa, etoksyłowa, propoksyłowa, izopropoksyłowa, butoksyłowa, II-rzęd. butoksyłowa, III-rzęd. butoksyłowa, amylkoksylowa, heksylokksylowa, oktylokksylowa, decylokksylowa, winylokksylowa, allilokksylowa, butenokksylowa, propargilokksylowa, fenylokksylowa, toliłokksylowa, etylofenokksylowa, nadtoksyłowa, metylonaftokksylowa, benzokksylowa, fenyloetokksylowa, fenylopropokksylowa, toliłoetokksylowa itp.

Symbole **R** i **R'** jako grupy chlorowcowęglowodorksyłowe oznaczają chlorowcowe pochodne wyżej wymienionych grup węglowodorksyłowych, z wyjątkiem pochodnych chlorowcometoksyłowych i α -chlorowcoalkoksyłowych, zawierające jeden lub kilka atomów fluoru, chloru, bromu lub jodu, oddzielonych od wolnej wartościowości co najmniej dwoma atomami węgla. Przykładami takich grup są następujące grupy: 2-chloroetoksyłowa, 2-bromoetoksyłowa, 2-fluoroetoksyłowa, 2,2-dwuchloroetoksyłowa, 2- i 3-bromopropoksyłowa, 2,2-dwufluoro-3-chloropropoksyłowa, 2-, 3- i 4-jodobutoksyłowa, 2-, 3-, 4- i 5-fluoroamylkoksylowa, 2-chlorowinylkoksylowa, 2- i 3-bromoallilokksylowa, 2- i 3-fluoropropargilokksylowa, mono-, dwu-, trój-, i czterobromotolilokksylowa, chloroetylofenokksylowa, etylochlorofenokksylowa, jodoksyliłokksylowa, chloronaftokksylowa, bromobenzokksylowa, chlorofenyloetokksylowa, fenylochloretokksylowa, bromotoliloetokksylowa itp.

Typowymi przykładami politlenków fenyłenu, które można stosować w tworzywie według wynalazku są: politlenek (2,6-dwumetylo-1,4-fenyłenu), politlenek (2,6-dwuetylo-1,4-fenyłenu), politlenek (2,6-dwubutyl-1,4-fenyłenu), politlenek (2,6-dwulaurylo-1,4-fenyłenu), politlenek (2,6-dwupropyl-1,4-fenyłenu), politlenek (2,6-dwumetoksy-1,4-fenyłenu), politlenek (2,6-dwuetyloksy-1,4-fenyłenu), politlenek (2-metoksy-6-etoksy-1,4-fenyłenu), politlenek [2,6-dwu-(chlorofenoksy)-1,4-fenyłenu], politlenek [2,6-dwu-(chloroetylo)-1,4-fenyłenu], politlenek (2-metylo-6-izobutyl-1,4-fenyłenu), politlenek

(2,6-dwutolilo-1,4-fenyłenu), politlenek [2,6-dwu-(chloropropyl)-1,4-fenyłenu] itp.

Politlenek fenyłenu można mieszać z polistyrenem w dowolnym stosunku wagowym, otrzymując 5 homogeniczne tworzywo, którego wytrzymałość na zginanie i rozciąganie jest większa od obliczonej teoretycznie na podstawie ilości dodanego politlenku fenyłenu, mającego wytrzymałość większą niż polistyren. Na rysunku przedstawiono tytułem 10 przykładu wykres zależności wytrzymałości na rozciąganie od zawartości politlenku fenyłenu w tworzywie otrzymanym przez stopienie zwykłego polistyrenu z politlenkiem 2,6-dwumetylo-1,4-fenyłenu.

Z wykresu wynika, że wytrzymałość tworzywa na rozciąganie wzrasta szybko już przy małym dodatku politlenku fenyłenu, a gdy politlenek stanowi 70—80% wagowych mieszaniny, wówczas wytrzymałość tworzywa na rozciąganie osiąga najwyższą wartość, wynoszącą około 815 kG/cm². Przy 20 zawartości politlenku fenyłenu wynoszącej powyżej 85% wagowych wytrzymałość tworzywa na rozciąganie maleje do wartości charakteryzującej czysty politlenek fenyłenu. Odchylenie krzywej zależności od prostej łączącej oba krańcowe punkty wykresu świadczy o występowaniu zjawiska synergizmu pomiędzy składnikami tworzywa.

Sposób mieszania politlenku fenyłenu z polistyrenem nie ma decydującego znaczenia, ale własności otrzymanego tworzywa są tym lepsze im dokładniej zmieszano składniki. Oba składniki w postaci proszku można np. mieszać w mieszalniku 30 typu Banbury i/lub w młynach walcowych albo korzystnie w sposób ciągły za pomocą wylączarki. Z otrzymanej mieszaniny formuje się następnie 35 żądane przedmioty.

Przykład I. Sporządzono trzy próbki tworzywa składającego się ze zwykłego krystalicznego polistyrenu z dodatkiem 5%, 15% i 30% wagowych 40 politlenku 2,6-dwumetylo-1,4-fenyłenu.

Wyniki analizy użytego politlenku fenyłenu są następujące:

Lepkość istotna w temperaturze 30°C (c = 1, chloroform)	0,37
Lepkość masy stopionej (plastometr- -Caplastometer)	19500
Zawartość amin (% azotu)	0,065
Zawartość chloru (części na milion)	1670
Zawartość bromu (części na milion)	195
Zawartość miedzi (części na milion)	14

Politlenek fenyłenu w postaci proszku przesiano przez sito o 16 oczkach na długości 25,4 mm, 55 zmieszano z ziarnistym polistyrenem i doprowadzono do wylączarki jednoślismakowej o skoku ślimaka wynoszącym 25,4 mm. Temperatura wylączania wahała się od 232°C do 254°C a ciśnienie wylączania wynosiło 54 kG/cm². Pasma wychodzące z wylączarki pozostawiono do ochłodzenia na powietrzu. Następnie pasma poddawano 60 rozdrobnieniu i tworzywo ponownie wylączano w takich samych warunkach w celu dokładnego wymieszania.

Po wylóceniu pasma cięto na cylindrze 65 granulki, suszono je w suszarce z obiegiem powie-

trza w ciągu około 2 godzin w temperaturze około 65°C i formowano metodą wtryskową w temperaturze 230°C pod ciśnieniem 54 kG/cm², w celu otrzymania beleczek próbnych o wymiarach 63,5 mm × 12,7 mm × 3,2 mm.

Przygotowano również beleczki przeznaczone do porównania, zawierające 100% polistyrenu i 100% politlenku fenylenu, stosując do ich wytwarzania wyżej podaną metodę postępowania.

Beleczka polistyrenowa bez politlenku fenylenu wytworzona tą metodą była białego koloru i nie miała żadnych pęcherzyków, skaz, wgłębień ani srebrnych smug. Beleczki próbne polistyrenowe zawierające 5%, 15% i 30% wagowych włączanego politlenku fenylenu były koloru jasnobrunatnego i wykazywały ślady plam politlenku fenylenu. Badania wytrzymałości na rozciąganie każdej z przygotowanych próbek przeprowadzano zgodnie z normą ASTM nr D 638. Próbną beleczkę o standardowym kształcie poddawano rozciąganiu w temperaturze pokojowej. Siła potrzebna do rozerwania beleczki stanowi miarę wytrzymałości beleczki na rozciąganie. Wyniki podano w tablicy I.

Tablica I

Wytrzymałość na rozciąganie polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu

Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²		Różnica między wart. zmierzoną a obliczoną w kG/cm ²
		Zmierzono	Obliczono	
0	5	435	435	—
5	5	450	448	+ 2
15	5	534	473	+ 61
30	5	680	511	+169
100	5	680	680	—

Wyrażenie „obliczono”, zastosowane w tablicy I i w tablicach następnych, oznacza wartość obliczoną na podstawie prostoliniowej wzajemnej zależności własności fizycznych 10%-owego polistyrenu i 100%-owego polieteru fenylenowego.

Z danych zestawionych w tablicy I widać, że wartości wytrzymałości na rozciąganie zwiększają się znacznie ze wzrostem zawartości politlenku fenylenu. Krańcowa wytrzymałość polistyrenu na rozciąganie wzrosła do wartości charakterystycznej dla czystego politlenku fenylenu (70 kG/cm²) już przy dodaniu 30% politlenku fenylenu i była o 33% większa od spodziewanej, obliczonej na podstawie prostej proporcjonalności. Dowodzi to, że wzrost wskaźnika wytrzymałości przy dodaniu politlenku fenylenu jest o wiele większy od tego, jakiego należałoby się spodziewać z obliczeń wynikających z proporcjonalności.

Wytrzymałość na zginanie próbek przygotowanych w sposób opisany w przykładzie I zmierzono według normy ASTM D 790. W próbie tej mierzy się obciążenie potrzebne do złamania standardowej beleczki przez zginanie. Wielkość obciążenia potrzebnego do złamania stanowi wartość wytrzy-

małości na zginanie. Wyniki tych badań podano w tablicy II.

Tablica II

Wytrzymałość na zginanie polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu

Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Wytrzymałość na zginanie kG/cm ²		Różnica między wart. zmierzoną a obliczoną w kG/cm ²
		Zmierzono	Obliczono	
0	3	715	715	—
5	3	701	735	— 34
15	3	742	776	— 34
30	3	960	837	+123
100	3	1130	1130	—

Z tablicy powyższej widać, że przy dodatku 30% politlenku fenylenu, wytrzymałość na zginanie jest w przybliżeniu o 15% wyższa od wartości obliczonej na podstawie zawartości politlenku fenylenu. Świadczy to o tym, że politlenek fenylenu ma wpływ na zwiększenie wytrzymałości na zginanie badanego tworzywa o wiele większy niż należałoby tego oczekiwać na podstawie obliczeń wynikających z proporcjonalnej zależności.

W celu określenia termicznej odporności tworzywa według wynalazku, pręty wykonane z tworzywa wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I poddano badaniu według normy ASTM D 648. Zgodnie z tą normą, miarą termicznej odporności tworzywa jest temperatura, w której badany pręt, poddany naprężeniu zginającemu 18 kG/cm² i ogrzewany w temperaturze stopniowo wzrastającej, ulega ugięciu o 10 mm. Jest to więc wskaźnik zdolności tworzywa do zachowania sztywności w podwyższonej temperaturze. Wyniki prób podano w tablicy III, przy czym w ostatniej rubryce tej tablicy podano odporność termiczną, jakiej należało oczekiwać na podstawie proporcjonalnej zależności od zawartości politlenku fenylenu w tworzywie.

Tablica III

Odporność termiczna polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu

Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Odporność termiczna w °C	
		zmierzona	obliczona
0	3	76	76
5	3	79	82
15	3	85	95
30	3	100	111
100	3	200	200

Z tablicy III wynika, że odporność termiczna polistyrenu wzrasta wprawdzie ze wzrostem zawartości politlenku fenylenu, lecz w stopniu nieco mniejszym od tego, którego należałoby się spodziewać na podstawie obliczeń wynikających z zależności proporcjonalnej.

Przykład II. Próbkę tego samego politlenku fenylenu, który zastosowano w przykładzie I miesza się z próbką polistyrenu o wysokiej udarności. Proces mieszania prowadzi się w ten sposób, że rozdrobniony politlenek fenylenu przesiewa się przez sito w celu usunięcia gruboziarnistych, niejednorodnych cząstek, miesza z ziarnami polistyrenu i następnie wprowadza do zasobnika wytłaczarki jednoślismakowej o zmiennym skoku ślimaka, opisanej w przykładzie I. Tworzywa wytłacza się w temperaturze 255°C, z wydajnością około 45 g/min.

Po pierwszym wytłoczeniu otrzymany produkt tnie się na pastylki i wprowadza do wytłaczarki, wytłaczając w takich samych warunkach po raz drugi, w celu zwiększenia dokładności zmieszania oraz stopnia dyspersji politlenku fenylenu w masie polistyrenu. Otrzymany materiał granuluję się i suszy w suszarce z obiegiem powietrza w ciągu około 2 godzin w temperaturze 65°C, a następnie formuje metodą wtryskową w temperaturze 230°C pod ciśnieniem 54 kG/cm².

Tak jak w przykładzie I formuje się beleczki próbne o wymiarach 63,5 mm × 12,7 mm × 3,2 mm. Próbkę te zawierają różne ilości politlenku fenylenu, przy czym w ten sam sposób wytwarza się również próbne beleczki wykonane wyłącznie z polistyrenu oraz wyłącznie z politlenku fenylenu.

Wytrzymałość próbek na rozciąganie i zginanie oraz ich odporność termiczną mierzono w sposób opisany w przykładzie I, stosując normy ASTM. Wyniki podano w tablicach IV, V i VI.

Tablica IV

Wytrzymałość na rozciąganie polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu

Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²		Różnica między wartością zmierzoną i obliczoną
		zmierzono	obliczono	
0	5	325	325	—
5	5	346	343	+ 3
15	5	457	381	+ 76
30	5	569	437	+132
50	5	730	512	+218
82	5	854	632	+222
91	5	826	666	+160
100	5	680	680	—

Z powyższego widać, że wytrzymałości tworzywa na rozciąganie wzrosły znacznie powyżej wartości wynikających z obliczenia.

Tablica V

Wytrzymałość na zginanie polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu

Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Wytrzymałość na zginanie kG/cm ²		Różnica między wartością zmierzoną i obliczoną
		zmierzono	obliczono	
0	3	492	492	—
5	3	582	525	+ 57
15	3	728	588	+140
30	3	889	693	+196
100	3	1162	1162	—

Tablica VI

Odporność termiczna polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu

	Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Odporność termiczna w °C	
			zmierzona	obliczona
5	0	3	72	72
10	5	3	79	78
	15	3	87	91
	30	3	104	100
	50	3	131	136
15	100	3	200	200

Jak widać z powyższych tablic, wytrzymałość na zginanie polistyrenu zawierającego politlenek fenylenu wzrosła w stopniu większym od wynikającego z obliczeń. Odporność termiczna polistyrenu uległa poprawie, lecz poprawa ta była nieco mniejsza niż oczekiwana przy dodatku 15% politlenku fenylenu i nieco większa niż oczekiwano przy dodatku 5%, 30% i 50% politlenku fenylenu.

Udarność mierzono metodą Izoda na beleczkach próbnych z przykładu I i II zgodnie z normą ASTM D 256. Miara tej wytrzymałości jest energia potrzebna do złamania naciętej beleczki (udarność z karbem) pod wpływem uderzenia ostrzem wahadła. Wyniki podano w tablicy VII.

Tablica VII

Udarność mieszanek polistyrenu i politlenku fenylenu mierzona metodą Izoda

	Zawartość politlenku fenylenu % wagowe	Liczba próbek poddanych badaniu	Odporność metodą Izoda kG/cm długości krabu	
			Polistyren z przykładu I	Polistyren z przykładu II
40	0	10	0,17	0,84
	5	10	0,14	0,63
	15	10	0,12	0,59
	30	10	0,13	0,52
45	100	10	0,28	0,28

Wyniki te świadczą o tym, że dodanie politlenku fenylenu do polistyrenu nie powoduje zwiększenia kruchości tego tworzywa.

Zastrzeżenie patentowe

Tworzywo sztuczne do produkcji wyrobów o dużej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, **znamiennie tym**, że stanowi mieszaninę polistyrenu z politlenkiem fenylenu o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym **n** oznacza liczbę całkowitą większą niż 100, a **R** i **R'** niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru lub jednowartościowe rodniki węglowodorowe nie zawierające trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α, jednowartościowe rodniki chlorowcowęglowodorowe o co najmniej 2 atomach węgla pomiędzy atomem chlorowca i pierścieniem fenolowym nie zawierające trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α, jednowartościowe grupy węglowodoroksyłowe nie

zawierające alifatycznego trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α lub jednowartościowe grupy chlorowcowęglowodorksyłowe o co najmniej 2 ato-

mach węgla pomiędzy atomem chlorowca i pierścieniem fenolowym, nie zawierające alifatycznego trzeciorzędowego atomu węgla w pozycji α .

