



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 196 ✓

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 07 79
(21) PV 4701-79

(51) Int. Cl.³

C 08 J 9/20

C 08 F 112/08

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 07 83

(75) PAVLÍČEK JIŘÍ ing., PETRŮ VLADIMÍR ing., OČENÁŠEK VOJEN ing., KRALUPY NAD
Autor vynálezu VLTAVOU, MARÁŠEK JOSEF ing., ROZTOKY U PRAHY, KROFTA KAREL ing. a
MELOUN JAROSLAV, KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob výroby zpěňvatelných polystyrenových hmot

1

Vynález se týká způsobu výroby zpěňvatelných polystyrenových hmot se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi, zejména se sníženou lepivostí při předpěňování a současně s výbernou strukturou vypěněného materiálu. Zpěňvatelné polystyrenové hmoty se ve většině případech zpracovávají dvouступňově. V prvním stupni se materiál předpění na požadovanou objemovou hmotnost a ve druhém stupni se po předcházejícím uzrání předpěněných perel vypění ve tvárnici na konečný výrobek.

Předpěňování se provádí při teplotách nad teplotou měknutí polymerů. Zároveň dochází k několikanásobnému zvětšení objemu perliček.

Při předpěňování neupraveného materiálu vzniká obvykle značné množství slepků, tj. vzájemně slepených předpěněných perliček. Tyto slepky způsobují potíže ve výrobě, a to od snížení výrobní kapacity zařízení až po jeho odstavení a nutnosti vyčištění. Velké množství slepků v předpěněném materiálu způsobuje snížení mechanických vlastností výrobků vyrobených ve druhém stupni výroby.

Při druhém stupni výroby se dutina formy vyplní předpěněnými a uzralými perličkami, forma se uzavře a za působení páry dojde ke vzájemnému spojení perliček do tvaru výrobku, daném tvárnicí. Po ochlazení výrobku je proces ukončen.

Fyzikálně mechanické vlastnosti hotového výrobku závisí na :

205 198

- a) molekulárních vlastnostech polystyrenové hmoty;
- b) struktury vypěněného materiálu, tj. na velikosti a rovnoměrném rozptýlení jednotlivých cel;
- c) způsobu výroby povrchové úpravy perli před prvním stupněm pění.

Tak se vzrůstající molekulární hmotou a se snižující se velikosti a rovnoměrnému rozptýlení cel vzrůstají fyzikálně-mechanické vlastnosti výrobku.

Pokud jde o potlačení tvorby soplek v prvním stupni zpracování různými způsoby povrchové úpravy perli nebo přídavky různých látek do polymeračního procesu, může na druhé straně negativně ovlivnit žádanou lepidivost předpěněných perli ve druhém konečném stupni výroby. Tak je známo, že například po úpravě perli steárátem zinečnatým nebo s octanem kondenzačního produktu vyšší mastné kyseliny s polyamidem vykazují hotové výrobky velmi nízkou pevnost v ohybu.

Podle dosud známých způsobů se řeší výroba zpěňvatelných polystyrenových hmot se sníženou lepidivostí při předpěňování a vyhovující vnitřní strukturou, povrchovou úpravou nebo přídavky určitých látek do polymeračního suspenzního systému, jako jsou například různé syntetické vosky, kevové soli vyšších mastných kyselin, amidy mastných kyselin nebo různých syntetických polymerních produktů olefinických sloučenin s různou molekulární hmotou.

Nevýhodou tohoto postupu je, že v případě povrchové úpravy hotových perli těmito látkami není ovlivněna vnitřní struktura perli.

Řízení vnitřní struktury předpěněných perli je možné jen přídavky látek do polymeračního procesu. Tyto přísady musí být částečně nebo úplně nesnášenlivé (nerozpustné) v polymeru. Za těchto podmínek vytvoří homogenní rozptýlení diskretních částic v polymeru, na jejich povrchu dochází k adsorbci, a tedy velmi jemnému rozptýlení zpěňvadla, a tím současně ke snížení velikosti cel u vypěněného materiálu.

Nevýhodou tohoto postupu je, že veškeré z výše uvedených látek (kevové soli mastných kyselin, vosky, amidy mastných kyselin) mohou při nekontrolovatelném předávkování nebo při snížení stabilizační schopnosti z různých příčin nepříznivě ovlivnit stabilitu suspenzního polymeračního procesu.

Olefinické nebo parafinické látky tyto negativní vlastnosti nemají, ale na druhé straně vykazují nižší účinek, zvláště na lepidivost vypěněného materiálu.

Je známo, že přídavky látek, které snižují T_g polyvinylarematické hmoty, zhoršují hodnoty lepidivosti perel při předpěňování. Proto nelze používat chemicky obdobných nízkomolekulárních látek s polymerem.

Výše uvedené nedostatky je možné odstranit způsobem výroby zpěňvatelných polystyrenových hmot se zlepšenou zpracovatelností suspenzní polymerací s dvouступňovou stabilizací a to tak, že se látky zlepšující zpracovatelské vlastnosti přidávají postupně ve dvou nebo více dávkách a to tak, že jako první dávka se přidává směs parafinických uhlovodíků s rovným řetězcem s bodem tání 54 až 60 °C v množství 0,02 až 0,25 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů monomeru přítomného v polymerační násadě, přičemž dávkování se uskutečňuje na začátku polymerace nejpozději do dosažení 35 % konverze monomeru na polymer, jako druhá nebo další dávka se přidává steáráť vápenatý v množství 0,01 až 0,03 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů původního monomeru při dosažení teploty polymerace 80 až 90 °C a v době 5 až 30 minut před přidáním první dávky stabilizátoru suspenze.

Bylo zjištěno, že při výrobě zpěňovatelných polystyrenových hmot dochází vlivem n-parafinických uhlovedíků na základě synergického působení s rozvětveným uhlovedíkem - izopentanem přítomným v nadeuvadle ke snížení velikosti cel zpěňovatelné hmoty. Relativně největší snížení velikosti cel je v oblastech 0,005 až 0,4 % hmotnostních n-parafinických uhlovedíků vztaženo na polymer.

V kombinaci s látkou zlepšující strukturu je zároveň přidávána látka, která potlačuje lepivost perliček zpěňovatelného materiálu. Byly stanoveny podmínky pro přidávání antiaglomerační látky (antiagglomerating agent) typu vápenaté soli mastné kyseliny, např. kyseliny stearové a vysledovány podmínky umožňující její přidávání v průběhu suspenzní polymerace i v podmínkách velkokapacitních polymerizátorů. Bylo zjištěno, že antiaglomerační látku uvedeného typu je možné v kombinaci s n-parafinickými sloučeninami přidávat v čase 5 až 30 minut před přidáním látky stabilizující suspenzní částice, tj. při konverzích vinylaromatů na příslušný polymer vyšších než 40 %. V této oblasti již nehrozí inverze fází a suspenze polystyrenové látky je i po přidavku antiaglomerační látky stabilní.

Výhody postupu podle vynálezu se projevují ve zlepšených zpracovatelských vlastnostech, především ve snížení lepivosti při předpěňování, což se projevuje snížením poruch a odstávek předpěňovadel, přičemž účinek snížení lepivosti je především u frakcí s nižším průměrem velikostí perlí vhodný pro zpracování na automatických strojích. Výhody proti postupům, které nanášejí antiaglomerační látky dodatečně až na povrch hotových perliček jsou v nižších nákladech z důvodů menších potřebných koncentrací, lepší homogenita, není nutné přidavné dávkovací zařízení, které v případě, že je instalováno pro nereztrifikovaný produkt zpravidla zhoršuje proces třídění perliček na jednotlivé frakce. V případě instalace dávkovačů až za třídění je nutné instalovat více těchto přidavných zařízení - pro každou frakci.

Používané látky v postupu podle vynálezu jsou snadno dostupné, jsou zdravotně nezávadné a výrobek může být i nadále deklarován jako zdravotně nezávadný, včetně použití pro potravinářské účely. Výhodou je, že i při snížení lepivosti se u výrobků zvláště z velkoobjemových forem nepředlžují chladicí časy, bloky jsou kvalitní.

Pro porovnání jsou uvedeny příklady 1 až 3, postup podle vynálezu je zřejmý z příkladů 4 až 5.

Příklad č. 1

Polymerační reaktor byl naplněn 100 hmotnostními díly styrenu, 114 hmotnostními díly demineralizované vody a 0,214 hmotnostního dílu benzoylperoxidu 75%-ního a tato nestabilní suspenze byla zahřívána za míchání při teplotě 84 °C až do doby, kdy suspendovaná styrenová fáze měla viskozitu 3,0 Pa.s při 40 °C. V tomto okamžiku bylo do reaktoru nadávkováno 0,03 hmotnostního dílu polyvinylalkoholu ve formě 3%-ního roztoku jako první dávka stabilizátoru suspenze, dále bylo přidáno 0,221 hmotnostního dílu benzoylperoxidu 75%-ního a 0,044 hmotnostního dílu terciárního butylperbenzoátu. Po 1,5 hodině polymerace bylo do reaktoru přidáno 0,123 hmotnostního dílu polyvinylalkoholu ve formě 3%-ního roztoku. Reaktor byl natlačen dusíkem na tlak 0,2 MPa a do reaktoru bylo nadávkováno 8,84 hmotnostního dílu nadeuvadla s bodem varu 35 až 42 °C, obsahujícího i-pentan. V polymeraci bylo pokračováno při 84 °C 3,5 hodiny. Dále byla teplota zvýšena na 115 °C a polymerevalo se ještě 2 hodiny.

205 198

Pe skončení polymerace byl obsah reaktoru ochlazen na 40 °C, perličky separovány a vysušeny vzduchem s maximální teplotou 50 °C. Vlastnosti produktu jsou v tabulce č. 1.

Příklad č. 2

Byl vyroben zpěňovatelný polystyren postupem popsaným v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že 10 minut před přidáním první dávky polyvinylalkoholu bylo přidáno 0,065 hmotnostního dílu syntetického vosku esterevého složení, s bodem tuhnutí 74 až 79 °C, číslo zmydelnění 100 až 115. Vlastnosti produktu jsou v tabulce č. 1.

Příklad č. 3

Byl vyroben zpěňovatelný polystyren postupem popsaným v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že bylo během suspenzní polymerace 5 minut před první stabilizací přidáno 0,2 hmotnostního dílu syntetického polymerního produktu s molekulovou hmotností 900 a viskozitou 1,0 Pa.s. Postup byl proveden v reaktoru o obsahu 45 m³. Vlastnosti produktu jsou v tabulce č. 1.

Příklad č. 4

Byl vyroben zpěňovatelný polystyren postupem popsaným v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že byl aplikován postup podle vynálezu na zlepšení zpracovatelských vlastností. Do polymerační nádoby bylo před zahájením přidáno 0,1 hmotnostních dílů parafinu s bodem tání 56 °C. Druhá dávka zlepšující přísady stearát vápenatý byl přidán v množství 0,02 hmotnostního dílu. 20 minut před přidáním prvního stabilizátoru suspenze. Vlastnosti produktu jsou v tabulce č. 1.

Příklad č. 5

Byl vyroben zpěňovatelný polystyren postupem popsaným v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že byl aplikován postup podle vynálezu. Do polymerační nádoby při konverzi 30 % monomeru na polymer bylo přidáno 0,032 hmotnostního dílu parafinu s bodem tání 56 °C. Druhá dávka zlepšující přísady stearát vápenatý byl dávkován v množství 0,02 hmotnostního dílu 10 minut před přidáním prvního stabilizátoru suspenze. Vlastnosti produktu jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1

Frakce perliček 0,5 až 2,8 mm s maximem perlí mezi 1,25 až 2,0 mm						
	Pokus č.	1	2	3	4	5
Lepivost v páře	2	0,5 až 1,5		1 až 1,5	0,5 až 1,0	0,5 až 1,0
% soplek při předpěňování	8	žádné		3	žádné	žádné
Měrná hmotnost bloku v kg/m ³	22	20		20	20	20
Stupeň "sváření" (Sintering degree)		60		60	70	70
chlaz. čas v minutách		40		45		35

Popis metodiky

1. Lepivost v páře

Pro zkoušku se používá hrnec, ve kterém je umístěna síť ve vzdálenosti 9 cm ode dna hrnce. Hladina vody sahá do výše 4 až 5 cm ode dna. Hrnec se postaví na elektrický vaříč a při teplotě 100 °C se vsype rovnoměrně na síť odvážené množství perliček, které odpovídá zatížení výhřevné plochy množstvím 0,5 kg/m². Poté se hrnec zakryje pokličkou a po dvou minutách se vyjme síť se vzorkem a hodnotí se stupeň lepivosti podle následujících kritérií:

- stupeň 0: nelepí-vzorek sypký, jednotlivé perličky odděleny

1: slabě lepí-vzorek obsahuje hrudky do průměru 3 cm, které lze snadno ručně rozmělnit

2: lepí- po ručním rozmělnění zůstávají slepené hrudky do 3 cm

3: silně lepí -vzorek nelze ručně rozmělnit

Dále se hodnotí i mezistupně.

2. Procento slepků při předpěňování

Zjišťuje se třídění předpěněných perlí z kontinuálního provezního předpěňovadla např. Erlenbach K 2. K reztřídění se použilo síť s velikostí ok 15 x 15 mm.

3. Stupeň "sváření"

Stanoví se následovně: z rozřezaného bloku se vyjme deska ze střední části, eventuálně se upraví na sílu 20 mm. Proveďte se lom přes ostrou hranu. Stupeň sváření udává procento přelomených perlí z lomové plochy, kde se deska přelomí.

4. Chladicí čas

Chladicí čas je čas v minutách, potřebný pro ochlazení provezního bloku z formy o obsahu 6 m³. Konec chlazení je určen tak, aby se blok po vyjmutí již nedeformoval.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby zpěňovatelných polystyrenových hmot se zlepšenou zpracovatelností suspenzí polymerací s dvouступňovou stabilizací, vyznačený tím, že se látky zlepšující zpracovatelské vlastnosti přidávají postupně ve dvou nebo více dávkách a to tak, že jako první dávka se přidává směs parafinických uhloводíků s rovným řetězcem s bodem tání 54 až 60 °C v množství 0,02 až 0,25 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů monomeru přítomného v polymerační násadě, přičemž dávkování se uskutečňuje na začátku polymerace nejpozději do dosažení 35 % konverze monomeru na polymer, jako druhá nebo další dávka se přidává stearát vápenatý v množství 0,01 až 0,03 hmotnostního dílu původního monomeru při dosažení teploty polymerace 80 až 90 °C a v době 5 až 30 minut před přidáním první dávky stabilizátoru suspenze.