



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223745
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 279/02

(22) Přihlášeno 19 01 82

(21) (PV 353-82)

(40) Zveřejněno 29 10 82

(45) Vydáno 15 04 86

(75)

Autor vynálezu

DUŠEK STANISLAV ing., KOVAŘÍK JAN, KROFTA KAREL ing.,
OČENÁŠEK VOJEN ing., PAVLÍČEK JIŘÍ ing., PETRŮ VLADIMÍR ing.,
VYROUBAL ČESTMÍR ing., ZACH JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob výroby styrenových pryskyřic

1

2

Způsob výroby styrenových pryskyřic vyztužených kaučukem metodou blokové předpolymerace s následující suspenzní polymerací, vyznačující se tím, že se do polymerační násady před započítím blokové předpolymerace na každých 100 hmot. dílů monomeru v polymerační násadě přidá regulátor molekulové hmotnosti a směs nejméně dvou iniciátorů, jejichž roubovací účinnost je nejméně o dva řády rozdílná, přičemž množství iniciátoru s vyšší roubovací účinností je 0,05 až 0,125 hmotnostních dílů a iniciátoru s nižší roubovací účinností je 0,0005 až 0,025 hmotnostních dílů.

Vynález se týká způsobu výroby styrenových pryskyřic vyztužených kaučukem, získávaných kombinovaným způsobem, skládající se z blokové předpolymerace a následné suspenzní polymerace.

Je známo, že homopolymery styrenu mají malou rázovou houževnatost. Tento nedostatek homopolymerů styrenu se odstraňuje přidáváním kaučuku.

Je rozpracováno a v průmyslu používáno několik způsobů výroby styrenových pryskyřic vyztužených kaučukem.

Průmyslově značně rozšířený je způsob používající blokovou předpolymeraci styrenu v přítomnosti rozpuštěného kaučuku. Po dosažení určité konverze se bloková předpolymerace převádí na suspenzní polymeraci. Tímto způsobem vzniká polymer s velmi dobrými rázovými vlastnostmi.

Při praktickém provádění tohoto způsobu se v monomeru, zpravidla je jím styren, rozpustí kaučuk na homogenní fázi, která se při stálém míchání polymeruje blokově, v průběhu polymerace se systém skládá ze dvou fází, spojitě fáze skládající se z kaučuku rozpuštěného ve styrenu a nespojitě fáze tvořené polystyrenem ve styrenu. Souběžně probíhá vedle vzniku polystyrenu vznik roubovaných kopolymerů. Při určité konverzi dojde k inverzi fází a další proces se provádí technikou suspenzní polymerace.

Jedním z rozhodujících faktorů ovlivňujících kvalitu výsledného produktu je také vedení procesu, aby vznikaly kaučukové částice o požadované velikosti, zpravidla v rozmezí 1 až 20 mikrometrů. K tomuto účelu se bloková předpolymerace provádí za intenzivního míchání zpravidla za použití míchadla se zahnutými lopatkami při obvodové rychlosti minimálně 2,5 m/s. Převážná část této etapy polymerace je pouze termická.

Hlavní nevýhodou neiniciované blokové předpolymerace je pomalejší průběh. Možnosti zkrácení doby takto prováděné neiniciované blokové předpolymerace jsou omezené. Při větší intenzitě míchání dochází ke zmenšení kaučukových částic, což je nežádoucí. Při zvyšování polymerační teploty je přestup tepla u běžně používaných polymeračních reaktorů s vinutou půltrubkou se součinitelem přestupu tepla $K = 1200$ až 1500 W/m^2 . K již mimo oblast použitelnosti zvláště s ohledem na tvorbu nánosu polymerního filmu na stěně polymeračního reaktoru.

Je známo, že podstatné zrychlení průběhu předpolymerace přináší přídavek iniciátoru, například benzoylperoxidu v koncentracích 0,05 až 0,15 hmotnostních % vztaženo na monomer. Současně je nutno regulovat molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru přídavkem regulátoru. Pokud se použije pouze samotný iniciátor nebo poměr iniciátoru k regulátoru je příliš velký, například hmotnostní poměr iniciátor : regulá-

toru je větší než 2,5, vzniklé kaučukové částice mají rozměr menší než 1 mikrometr, pak přítomnost elastomerní složky se neprojevuje patřičným efektem. Snižování poměru iniciátor : regulátor molekulové hmotnosti vede k nepříznivému ovlivňování fyzikálně-mechanických vlastností výsledného polymeru.

Je znám způsob vedení blokové předpolymerace styrenu v kaučukovém roztoku kombinací dvou iniciátorů polymerace bez přídavku regulátoru molekulové hmotnosti. Tímto způsobem se získávají produkty s dobrými vlastnostmi především pro zpracování vytlačováním. Nevýhodou tohoto postupu je nesnadná ovladatelnost při udržování teplotního režimu průmyslově vedené polymerace. Při vysoké viskozitě polymeru dochází nahodile k tvorbě izolačních viscoelastických filmů, které neúnosně zhoršují přestup tepla a kladou enormní nároky na účinnost teplosměnného systému nutného pro regulaci teploty uvnitř polymerizátoru.

Uvedené nedostatky neiniciované termické předpolymerace jsou odstraněny postupem podle vynálezu.

Způsob výroby styrenových pryskyřic vyztužených kaučukem, získávaných metodou blokové předpolymerace a následující suspenzní polymerací, který spočívá v tom, že se do polymerační násady, před započítím blokové předpolymerace na každých 100 hmot. dílů monomeru v polymerační násadě přidá regulátor molekulové hmotnosti v množství 0,05 až 0,125 hmotnostního dílu a směs nejméně dvou iniciátorů, jejichž polčas rozpadu při teplotě 90°C je kratší než 120 minut a roubovací účinnost je nejméně o dva řády rozdílná, přičemž množství iniciátoru s vyšší roubovací účinností je 0,05 až 0,125 hmotnostního dílu a iniciátoru s nižší roubovací účinností je 0,0005 až 0,025 hmotnostního dílu.

Vyhodnocením roubovací účinnosti v předu uvedeným postupem byly běžně dostupné iniciátory rozříděny na iniciátory s vysokou roubovací účinností, například benzoylperoxid, chlorbenzoylperoxid, lauroylperoxid a další, a na iniciátory s minimální nebo žádnou roubovací schopností pro daný polymerační systém, například azobisisobutyronitril.

Vhodnou kombinací iniciátorů s různými roubovacími schopnostmi za přítomnosti regulátoru molekulové hmotnosti se dosahuje požadovaného stupně naroubování polybutadienu.

Současně se dosahuje vyššího účinku především podstatného zkrácení polymerační doby, dále významných úspor na energiích vedením procesu při nižší teplotě.

Příklad 1

Do provozního reaktoru o objemu 45 m^3 vybaveného míchadlem se zahnutými lopat-

kami byla nadávkována následující násada ve formě roztoku:

styren	20 000 l
kaučuk	1 050 kg
t-dodecylmerkaptan	20 kg

Byla zahájena termická neiniciovaná předpolymerace při teplotě 118 °C za neustálého míchání při obvodové rychlosti 6,28 m/s. Celková doba blokové předpolymerace do dosažení předepsané viskozity byla 5,45 hodiny. V další fázi byla přidána stabilizační suspenze a polymerace byla dokončena technikou suspenzní polymerace. Ve vzorcích byla stanovena velikost kaučukových částic 1 až 12 mikrometrů. Vlastnosti produktu odpovídaly ČSN 64 3002.

Příklad 2

Do zařízení jako v příkladu 1 bylo v soulase s postupem podle vynálezu nadávkováno ve formě roztoku:

styren	20 000 l
kaučuk	1 050 kg
t-dodecylmerkaptan	15 kg
benzoylperoxid	18 kg
azobisisobutyronitril	3 kg
voda	4 400 l

Iniciovaná předpolymerace byla vedena

při teplotě 84 až 87 °C za neustálého míchání při obvodové rychlosti 6,28 m/s. Doba předpolymerace ve srovnání s postupem uvedeným podle příkladu 1 byla 3,45 hodiny. Celková doba cyklu jedné várky od nasazení do doby vyprázdnění polymerizátoru byla ve srovnání s příkladem 1 o 4 hodiny kratší [doba ušetřená na předpolymeraci a delší dobu ohřevu na vyšší teplotu]. Vlastnosti produktu odpovídaly ČSN 64 3002. Byl stanoven stupeň narobování polybutadienu a byla nalezena hodnota srovnatelná s produktem získaným podle příkladu 1.

Příklad 3

Do zařízení podle příkladu 1 bylo v soulase s postupem podle vynálezu nadávkováno ve formě roztoku:

styren	20 000 l
kaučuk	1 050 kg
benzoylperoxid	25 kg
t-dodecylmerkaptan	15 kg
azobisisobutyronitril	2 kg
voda	4 400 l

Iniciovaná předpolymerace byla vedena při teplotě 83 až 85 °C za neustálého míchání při obvodové rychlosti 6,8 m/s. Doba předpolymerace byla 3,30 hodiny. Stupeň narobování PB stanovený metodou CERESY byl 84 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby styrenových pryskyřic vyztužených kaučukem, získávaných metodou blokové předpolymerace s následující suspenzní polymerací, vyznačený tím, že se do polymerační násady, před započítím blokové předpolymerace na každých 100 hmot. dílů monomeru v polymerační násadě přidá regulátor molekulové hmotnosti v množství 0,05 až 0,125 hmotnostních dílů a směs nej-

méně dvou iniciátorů, jejichž poločas rozpadu při teplotě 90 °C je kratší než 120 minut a roubovací účinnost je nejméně o dva řády rozdílná, přičemž množství iniciátoru s vyšší roubovací účinností je 0,05 až 0,125 hmotnostních dílů a iniciátoru s nižší roubovací účinností je 0,0005 až 0,025 hmotnostních dílů.