

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68085

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b', 1/00

Zgłoszono: 20.I.1969 (P 131 282)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08j 1/00

Opublikowano: 10.VI.1973

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Bojarski, Telesfor Wiecheć, Witold Zieliński
Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wzmocnionych tworzyw termoplastycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wzmocnionych tworzyw termoplastycznych takich jak: polistyren i jego pochodne, poliestry, a w szczególności poliestry kwasu węglowego i ich pochodne, politlenki i ich pochodne, a w szczególności politlenki fenylenu i chlorowane polietery, termoplastyczne polihydroksyetyery, a w szczególności związki wysokocząsteczkowe otrzymywane z dwuhydroksy dwufenylopropanu i epichlorohydryny, poliacetale, poliamidy, poliakrylonitryl, poliakrylany i polimetakrylany, kopolimery butadienu, ich pochodne oraz kopolimery, terpolimery i mieszaniny wyżej wymienionych związków wysokocząsteczkowych poprzez dodatek specjalnie przygotowanych włókien nieorganicznych, a w szczególności szklanych i azbestowych.

Dotychczas znane są dwie podstawowe metody wzmocniania tworzyw termoplastycznych poprzez dodawanie włókien nieorganicznych do polimerów lub monomerów. Metody te posiadają szereg niedogodności. Przy pierwszym sposobie pojawiają się kłopoty związane z nierównomiernym mieszaniami się tworzyw termoplastycznych z włóknem mineralnym. W związku z czym należy stosować specjalne dozowniki o skomplikowanej konstrukcji podające włókno do stopionego tworzywa termoplastycznego przesuwającego się w cylindrze wyłaczarki /brytyjski opis patentowy nr 988563/.

Także podawanie rovingu /taśma z włókien szklanych/ do ślimaka wyłaczarki, zawierającej stopiony termoplast nie gwarantuje dobrego rozprowadzenia włókna w masie polimeru /polski opis patentowy nr 52440/, a przy mało precyzyjnym prowadzeniu tego procesu można spowodować zablokowanie się wyłaczarki i jej uszkodzenie.

2

Pewną odmianą tego procesu jest sposób podawania rovingu do otworów odpowietrzających wyłaczarki dwuślimakowej. W cylindrze tej wyłaczarki zostaje on pocięty zwojami ślimaka na drobne kawałki, wymieszany ze stopionym termoplastem i wytłoczony w postaci drutu, który tnie się na granulaty. Metoda ta wymaga kosztownej wyłaczarki i dużych ilości energii. W procesie tym zachodzi szybkie zużycie ślimaka i cylindra wyłaczarki. Metodą tą można otrzymywać jedynie granulaty o niższej zawartości włókna szklanego.

Innym rodzajem wzmocniania jest sposób podawania rovingu do specjalnej konstrukcji głowicy krzyżowej, gdzie jest on powlekany stopionym termoplastem. Masa opuszcza głowicę w postaci drutu, który tnie się na granulaty. Otrzymane tą metodą granulaty jest trudny w przetworstwie i nie nadaje się do przetworstwa wtryskarki włokowymi. Często materiał ten w dyszy wtryskowej ulega rozfilcowaniu, co powoduje zakłócenia w procesie wtrysku.

W drugiej podstawowej metodzie wzmocniania tworzyw termoplastycznych poprzez dodawanie włókien nieorganicznych do monomerów i następnie przeprowadzenie polimeracji występują poważne trudności technologiczne związane przede wszystkim z opróżnianiem polimerizatora ze stopionego tworzywa termoplastycznego zmieszanego z włóknem nieorganicznym, szczególnie w przypadku termoplastów o wysokiej lepkości w stanie stopionym /np. poliwęglany, politlenki fenylenu i inne/. W dotychczas znanych metodach otrzymywania wzmocnionych termoplastów proces rozdzielania pasm włókien na poszczególnych włókienka elementarne /rozfilcowywanie/ jak i ich mieszanie ze stopionym tworzywem są prowadzone w jednej operacji w stosunkowo wyso-

kiej temperaturze uwarunkowanej punktem topliwości wzmocnionego termoplastu. Proces rozfilcowywania na elementarne włókienka jest w tych warunkach bardzo utrudniony, gdyż prowadzi się go w środowisku bardzo lepkiego stopu i przez krótki okres czasu, co spowodowane jest zazwyczaj niską termiczną wytrzymałością wzmocnionego termoplastu. Krótki czas przebywania tworzywa w wyłaczarce zmusza do intensywnego mieszania masy stopionego termoplastu i włókna nieorganicznego. A to z kolei prowadzi do łamania włókien nieorganicznych, a co za tym idzie powoduje osłabienie własności wytrzymałościowych wytwarzanego produktu.

Celem niniejszego zgłoszenia jest uniknięcie niedogodności występujących w dotychczas znanych metodach wzmacniania tworzyw termoplastycznych przy pomocy włókien nieorganicznych.

Sposób otrzymywania wzmocnionych termoplastów według wynalazku polega na tym, że przed przetłoczeniem z tworzywem włókno nieorganiczne, cięte lub rozdrobnione, jest mieszane w mieszalniku z monomerem i inicjatorem, lub mieszaniną monomerów z dodatkiem inicjatora bądź ciektym niskocząsteczkowym związkami termoplastycznym, bądź ich mieszaninami.

Proces mieszania prowadzi się w zakresie temperatur 20°–180°C tak, że w miarę upływu czasu w mieszalniku zachodzi całkowita lub częściowa synteza polimeru termoplastycznego, osadzającego się cienką warstwą na powierzchni włókien. W wypadku niecałkowitej polimeryzacji osadzony związek niskocząsteczkowy ulega dalszej polimeryzacji w drugiej fazie procesu prowadzonej już w wyłaczarce. Należy tu zaznaczyć, że czas rozfilcowywania włókien nieorganicznych jak i też polimeryzacji monomeru, osadzonego na włóknie można dowolnie regulować.

Przygotowane w opisany sposób włókno mineralne miesza się z tworzywem termoplastycznym odpowiednio dobranym do osadzonego na włóknie polimeru. Na przykład, włókno mieszane z metakrylanem metylu może służyć do wzmocnienia polimetakrylanu metylu, poliakrylanów, polistyrenu i innych. Dodawane tworzywo może być w formie granulatu, proszku lub innej postaci.

Otrzymaną mieszaninę zaimpregnowanego tworzywem rozfilcowanego włókna i rozdrobnionego tworzywa termoplastycznego wyłacza się w wyłaczarce zaopatrzonej w głowicę granulacyjną, według parametrów przewidzianych dla danego gatunku wzmacnianego termoplastu.

Zaletą sposobu wzmacniania tworzyw termoplastycznych według wynalazku jest to, że w czasie mieszania włókien nieorganicznych zachodzi w pierwszej fazie rozfilcowywanie i naniesienie cienkiej warstwy monomeru na poszczególne elementarne włókienka, który pod wpływem inicjatorów i temperatury przeprowadza się w polimer termoplastyczny, co wpływa bardzo korzystnie na mieszanie ich ze stopionym tworzywem termoplastycznym i pozwala na skrócenie tej fazy procesu. Skrócenie czasu i zmniejszenie intensywności mieszania w cylindrze wyłaczarki ma podstawowe znaczenie, gdyż włókienka elementarne nie ulegają znacznemu skracaniu /łamaniu/, a co za tym idzie nie następuje pogorszenie się własności wytrzymałościowych wzmacnianego termoplastu, jak to ma miejsce w dotychczas znanych metodach otrzymywania wzmocnionego granulatu termoplastycznego w wysokosprawnych wyłaczarkach ze strefami mieszającymi. W związku z czym do przetłaczania mieszanek włókna szklanego przygotowanego według niniejszego zgłoszenia i rozdrobnionego termoplastu można używać normalnych

jednoślizkowych wyłaczarek o stosunkowo prostej konstrukcji.

Dzięki otoczeniu włókienek nieorganicznych warstwą tworzywa termoplastycznego zmniejsza się znacznie niszczące tarcie ich o ślimak i cylinder wyłaczarki, przez co oszczędza się energię i przedłuża znacznie żywotność wyłaczarki, w przeciwieństwie do dotychczas znanych metod wzmacniania termoplastów.

W przypadku impregnacji włókien nieorganicznych niskocząsteczkowymi związkami termoplastycznymi, o niższej lepkości niż dodawany polimer, obniża się w pierwszym stadium wyłaczania lepkość stopionego tworzywa termoplastycznego, co ułatwia penetrację stopu tworzywa termoplastycznego pomiędzy poszczególne włókienka, a to jest szczególnie korzystne w procesie mieszania.

P r z y k ł a d I. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 3 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 50 gramów styrenu i 1 grama dwunitrylu kwasu azoizomastowego. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 85°C i miesza przez 2 godziny, następnie wysypuje się 1,5 kilograma polistyrenu w formie granulek lub proszku i miesza przez 10 minut. Otrzymaną mieszaninę przenosi się do leja zasypowego wyłaczarki zaopatrzonej w głowicę granulującą. Wyłaczanie prowadzi się we właściwy sposób dla użytego gatunku polistyrenu.

P r z y k ł a d II. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 3 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 50 gramów styrenu i 1 grama dwunitrylu kwasu azoizomastowego oraz 1,5 kilograma polistyrenu w formie granulek lub proszku. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 85°C i miesza się przez 2,5 godziny. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 6 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 50 gramów metakrylanu metylu i 1 grama dwunitrylu kwasu azoizomastowego. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d IV. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 3 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się uprzednio przygotowany niskocząsteczkowy związek termoplastyczny otrzymany z 50 gramów metakrylanu metylu i 0,75 grama nadtlenu benzoilu. Roztwór ten ogrzewano uprzednio pod chłodnicą zwrotną przez 1 godzinę do temperatury 65°. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d V. Do 450 gramów włókna azbestowego umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 50 gramów styrenu i 1 grama nadtlenu benzoilu. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 95° i miesza przez 2 godziny. Wysypuje się 1,5 kilograma polistyrenu w formie granulek lub proszku i miesza się przez 10 minut. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d VI. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 3 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 50 gramów styrenu i 1 grama dwunitrylu kwasu azoizomastowego. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 85° i miesza się przez 2 godziny. Następnie wysypuje się 1,5 kilograma terpolimeru styren-butadien-akrylonitryl w formie granulek lub proszku i miesza się przez 10 minut. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d VII. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 3 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 50 gramów styrenu i 1 grama dwunitrylu kwasu azoizomastowego. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 85° i miesza się przez 2,5 godziny. Następnie

wsypuje się do mieszalnika 1 kilogram politlenku fenylenu i 0,5 kilograma polistyrenu w formie proszku lub granulatu, miesza się przez 10 minut i zawartość przenosi się do leja zasypowego wyłaczarki. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d VIII. Do 450 gramów krótkiego włókna szklanego o długości 6 milimetrów umieszczonego w mieszalniku dodaje się roztwór z 30 gramów metakrylanu metylu, 20 gramów styrenu i 1 grama dwunitrylu kwasu azoizomazowego. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 95° i miesza przez 1,5 godziny. Następnie wsypuje się do mieszalnika 0,9 kilograma politlenku fenylenu i 0,6 kilograma polistyrenu w formie proszku lub granulatu, miesza się przez 10 minut i zawartość przenosi się do leja zasypowego wyłaczarki. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wzmocnionych tworzyw termoplastycznych, takich jak polistyren i jego pochodne, poliestry, a w szczególności poliestry kwasu węglowego, politlenki i ich pochodne, a w szczególności politlenki fenylenu i chlorowane polietera, termoplastyczne polihydroksyetera, a w szczególności związki wysokocząsteczkowe otrzymywane

z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydriny, poliacetale, poliamidy, poliakrylonitryl, poliakrylany i polimetakrylany, kopolimery butadienu, ich pochodne oraz kopolimery i terpolimery i mieszaniny wyżej wymienionych związków wysokocząsteczkowych, polegający na tym, że rozdrobnione tworzywo termoplastyczne przed wytłoczeniem jest mieszane z włóknem nieorganicznym ciętym lub rozdrobnionym, znamienny tym, że włókno nieorganiczne przed przetłoczeniem z tworzywem termoplastycznym jest mieszane w temperaturze 20°–180°C z monomerem z dodatkiem inicjatora, bądź mieszaniną monomerów z dodatkiem inicjatora, bądź ciekłych niskocząsteczkowych związków termoplastycznych, bądź mieszaniną monomerów i niskocząsteczkowych związków termoplastycznych z dodatkiem inicjatora, które w toku dalszego postępowania jak mieszanie, wytłaczanie i inne ulegają dalszej polimeryzacji na wysokocząsteczkowe tworzywa termoplastyczne, przy czym ilość wprowadzonego na włókno nieorganiczne monomeru, bądź mieszanin monomerów, bądź niskocząsteczkowych związków termoplastycznych wynosi od 0,5 do 25% w przeliczeniu na włókno nieorganiczne.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ilość wprowadzonych do tworzywa termoplastycznego włókien nieorganicznych wynosi od 5% do 50%.