

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264 907

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 265/04
C 08 F 279/02

(21) PV 8820-85
(22) Přihlášeno 04 12 85

(40) Zveřejněno 12 01 89
(45) Vydáno 13 06 90

(75)
Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., VYROUBAL ČESTMÍR ing.,
PETRŮ VLADIMÍR ing., KRALUPY nad Vltavou,
AMBROS DUŠAN ing. CSc., FIKESOVÁ ADÉLA prom. fyz.,
SPOUSTA EDUARD ing. CSc., WEIGL LUBOMÍR ing., BRNO

(54) Houževnatý polystyren a způsob jeho výroby

(57) Houževnatý polystyren s roubovanou elastomerní fází na bázi vázaného butadienu a vázaných akrylátových monomerů, které spolu s vázaným butadienem tvoří 1 až 50 % hmotnostních z celkové hmotnosti tohoto houževnatého polystyrenu, je charakteristický tím, že 40 až 100 % jeho elastomerní fáze po odečtení hmotnosti roubů a inklusí je ve formě částic o velikosti 0,05 až 0,5 μ m. Jejich vnitřní část je tvořena převážně akrylátovými vázanými monomerními jednotkami a jejich vnější část je tvořena převážně butadienovými vázanými monomerními jednotkami a polymerními rouby, obsahujícími alespoň 90 hmotnostních % vázaného styrenu. Způsob výroby výše uvedeného houževnatého polystyrenu je charakteristický tím, že jeho elastomerní fáze se připraví třístupňovou emulzní polymerací. Takto připravený houževnatý polystyren má zlepšenou houževnatost a transparentnost.

CS 264 907 B1

Vynález se týká houževnatého polystyrenu s roubovanou elastomerní fází na bázi vázaného butadienu a vázaných akrylátových monomerů, které spolu s vázaným butadienem tvoří 1 až 50 % hmotnostních z celkové hmotnosti tohoto houževnatého polystyrenu a způsobu jeho výroby.

Houževnaté polystyreny se obvykle připravují blokovou, blokově-suspenzní nebo roztokovou polymerací styrenu za přítomnosti polybutadienu nebo jeho kopolymeru se styrenem. Produkty, získané těmito postupy, se vyznačují charakteristickou morfologií: elastomer je v polystyrenové matrici přítomen ve formě částic o velikosti 0,5 až 20 μm , které obvykle obsahují určité množství naroubovaného polystyrenu a určité množství polystyrenu, který je v nich přítomen ve formě sekundární disperze, vzniklé v průběhu polymerace. Tyto produkty patří k nejrozšířenějším typům plastických hmot. Obdobné produkty, které lze připravit emulzní polymerací styrenu za přítomnosti latexu polybutadienu, se vyznačují velikostí elastomerních částic v rozmezí 0,05 až 1 μm , rovněž obsahují v různé míře obě výše uvedené formy polystyrenu a dosud nedoznaly významnějšího průmyslového rozšíření; při stejném obsahu elastomeru se vyznačují obecně nižší houževnatostí a vyšší transparentností. Houževnatost emulzně připravených houževnatých polystyrenů je sice možno při zachování poměrně vysoké transparentnosti zvýšit zvýšením obsahu polybutadienu, avšak tento způsob vede m.j. ke zvýšení citlivosti produktů k různým formám stárnutí (zejména termooxidačnímu a světelnému). Tato okolnost je zvlášť významná v případech, kdy je výsledný polymer používán při zvýšených teplotách, nebo zpracován při podstatně vyšších teplotách, než konvenční polystyren, např. ve směsi s polyfenylenoxidem. Je proto žádoucí nalezení takového emulzního houževnatého polystyrenu, který by při sníženém obsahu polybutadienové složky vykazoval vysokou houževnatost.

Je známo, že emulzní houževnatý polystyren se sníženým nebo nulovým obsahem polybutadienové složky je možno připravit emulzní polymerací styrenu za přítomnosti latexů akrylátových elastomerů.

Podle NSR DOS 3 102 252 se v kombinaci polystyrenu a polyfenylenoxidu používá zesíťovaný akrylátový elastomer, naroubovaný polystyrenem, připravený z alkylakrylátů s 2 - 8 C - atomy v alkyly, jehož $T_g < 0^\circ\text{C}$, podle NSR DOS 3 102 253 se používá pro síťování akrylátového polymeru, používaného v kombinaci s polystyrenem a polyfenylenoxidem tricyklo-decenyalkoholového esteru kyseliny akrylové.

Podle NSR DOS 3 102 254 se pro kombinaci s polystyrenem a polyfenylenoxidem používá styrenem roubovaný kaučuk, připravený kopolymerací 30 až 80 % akrylátu, 20 až 70 % butadienu a 3 až 10 % vinylalkyléteru, přičemž alkyl v akrylátu má 2 až 8 atomů C a alkyl ve vinyléteru má 1 až 8 atomů C.

Podle NSR DOS 3 108 424 se pro kombinaci s konvenčním houževnatým polystyrenem a polyfenylenoxidem používá emulzní houževnatý polystyren, připravený roubováním styrenu na akrylátový elastomer, jehož teplota T_g je nižší než 0°C a který je ve formě latexu o velikosti částic 0,05 až 0,15 μm .

Společným znakem těchto známých houževnatých polystyrenů je dvoustupňová příprava roubovaného elastomeru na bázi akrylátů, která v prvním stupni zahrnuje emulzní kopolymeraci akrylátu a v druhém stupni jeho roubování styrenem.

Nevýhodou těchto známých typů houževnatého polystyrenu je jejich nízká houževnatost v relaci k obsahu elastomeru a její výrazný pokles za snížených teplot, zejména za teplot blízkých nebo nižších, než je teplota skelného přechodu použitého akrylátového elastomeru.

Cílem vynálezu je omezit na minimum nedostatky těchto známých houževnatých polystyrenů.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že když se místo kombinace roubovaného akrylátového

polymeru s roubovaným polybutadienem použije jako elastomerní fáze polymer připravený roubováním elastomeru na bázi vázaného butadienu a vázaných akrylátových monomerů, jehož složky jsou níže popsaným způsobem uspořádány a vzájemně propojeny, je možno při sníženém celkovém obsahu vázaného butadienu v houževnatém polystyrenu dosáhnout zlepšené houževnatosti a transparentnosti.

Houževnatý polystyren s roubovanou elastomerní fází na bázi vázaného butadienu a vázaných akrylátových monomerů, které spolu s vázaným butadienem tvoří 1 až 50 % hmotnostních z celkové hmotnosti tohoto houževnatého polystyrenu podle vynálezu je charakterizovaný tím, že 40 až 100 % hmotnostních jeho elastomerní fáze po odečtení hmotnosti roubů a inklusí je ve formě částic o velikosti 0,05 až 0,5 μm , jejichž vnitřní část je tvořena převážně akrylátovými vázanými monomerními jednotkami a jejich vnější část je tvořena převážně butadienovými vázanými monomerními jednotkami a polymerními rouby, obsahujícími alespoň 90 % hmotnostních vázaného styrenu.

Tento houževnatý polystyren se připravuje způsobem spočívajícím v tom, že jeho elastomerní fáze se připraví třístupňovou emulzní polymerací, v jejímž prvním stádiu se připraví latex akrylátového elastomeru o velikosti částic 0,04 až 0,5 μm obsahujícího nejméně 60 % hmotnostních vázaných akrylátových monomerů v polymeru, ve druhém stádiu se za přítomnosti latexu z první fáze připravuje butadien nebo monomerní směs, obsahující alespoň 60 hmotnostních % butadienu a ve třetím stádiu se za přítomnosti latexu, připraveného ve druhém stádiu polymeruje styren nebo monomerní směs, obsahující alespoň 90 hmotnostních % styrenu, přičemž poměr hmotnosti složek polymeru, připravených v prvním a druhém stádiu, je 80:20 až 20:80, polymer latexu po třetím stádiu přípravy elastomerní fáze obsahuje 30 až 90 hmotnostních % vázaného styrenu a polymer připravený ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze se případně smíchá s dalším styrenovým polymerem, obsahujícím alespoň 90 hmotnostních % vázaného styrenu v takovém poměru, že obsah polymerních složek, připravených v průběhu prvního a druhého stádia přípravy elastomerní fáze, ve výsledném produktu je 1 až 50 hmotnostních %.

Tento způsob lze s výhodou provést tak, že se ve druhém stádiu přípravy elastomerní fáze jako regulátoru molekulové hmotnosti použije 0,1 až 5 hmotnostních % na monomerní směs látky obecného vzorce $\text{HS-X-S-CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$, kde -X- je dvojitá skupina odvozená od nasycených nebo aromatických unlovdíků s celkovým počtem atomů uhlíku 2 až 15, nebo deriváty této skupiny, kde maximálně 3 skupiny $-\text{CH}_2-$ jsou nahrazeny skupinami -O-, $-\text{NR}'-$, $-\text{OCO}-$ nebo $-\text{NHCO}-$, kde R' je H, alkyl nebo aryl s 1 až 6 atomy uhlíku, Y je skupina -CN nebo -COOR, kde R je alkyl s celkovým počtem atomů uhlíku 1 až 12 a Z je -H nebo $-\text{CH}_3$.

Složka elastomerní fáze, připravené v prvním stádiu emulzní polymerace se může připravit některým z běžně známých způsobů emulzní polymerace, které vedou ke vzniku latexových částic o velikosti 0,04 až 0,5 μm . Vhodné postupy jsou uvedeny například v NSR DOS 3 108 924. Jako monomery jsou vhodné alkylakryláty s počtem atomů C v alkylu 1 až 8, které je nutno dávkovat v takovém množství, aby jejich obsah ve vázané formě polymeru dosáhl alespoň 60 hmotnostních %. Zbývající hmotnost polymeru vytvořeného v prvním stádiu polymerace, mohou případně tvořit jiné vázané monomery, zejména ze skupiny konjugovaných dienů, vinylaromatických sloučenin, alkylmetakrylátů, kyseliny akrylové, kyseliny maleinové, kyseliny fumarové, kyseliny itakonové nebo jejich esterů; součástí monomerní směsi mohou být s výhodou dvou nebo více-funkční monomery, například divinylbenzen nebo glykoldimetakrylát, v množství do 5 % hmotnostních na celkovou hmotnost monomerů, použitých v prvním stádiu přípravy elastomerní fáze.

Druhé stádium přípravy elastomerní fáze se obecně realizuje polymerací nebo kopolymerací butadienu v reakční směsi, která obsahuje latex, připravený v prvním stádiu polymerace. V nejjednodušším případě může být do latexu z prvního stádia přípravy elastomerní fáze dávkován butadien nebo monomerní směs, obsahující butadien v množství, které po ukončení druhého stádia polymerace odpovídá zastoupení butadienových jednotek v polymeru, vzniklém

ve druhém stádiu polymerace, alespoň 60 % hmotnostních. Z důvodů, které souvisejí zejména s ekonomickou a praktickou provozovatelností procesu, je obvykle výhodné, aby reakční směs obsahovala dodatečné množství vody, emulgátorů, iniciačních složek, případně dalších látek, které se běžně používají při emulzní polymeraci.

Jako komonomery butadienu je možno použít v množství, odpovídajícímu až 40 % hmotnostních těchto vázaných monomerů v polymeru, vzniklém ve druhém stádiu polymerace, jiných monomerů, zejména těch, které byly uvedeny jako použitelné pro přípravu polymeru v prvním stádiu polymerace.

Jako součást monomerní směsi pro druhé stádium polymerace mohou být použity síťující monomery, obvykle v množství 0,01 až 5 % hmotnostních na celkovou hmotnost monomerů, použitých v druhém stádiu polymerace.

Jako regulátoru molekulové hmotnosti je možno s výhodou použít v množství 0,1 až 5 % hmotnostních z celkového množství monomerů, použitých v druhém stádiu polymerace, látky obecného vzorce, $HS-X-S-CH_2-CHZY$, kde $-X-$ je dvojitá skupina odvozená od nasycených nebo aromatických uhlovodíků s celkovým počtem atomů uhlíku 2 až 15, nebo deriváty této skupiny, kde maximálně 3 skupiny $-CH_2-$ jsou nahrazeny skupinami $-O-$, $-NR'-$, $-OCO-$ nebo $-NHCO-$, kde R' je H, alkyl nebo aryl s 1 až 6 atomy uhlíku, Y je skupina $-CH$ nebo $-COOH$, kde R je alkyl s celkovým počtem atomů uhlíku 1 až 12 a Z je $-H$ nebo $-CH_3$. Přítomnost těchto regulátorů v monomerní směsi vede k navázání skupin $-S-X-S-CH_2-CHZY$ na polymer, vytvořený v druhém stádiu polymerace a ke zlepšení jeho termooxidační stability, jak je popsáno v čs. AO 249 092.

Součást elastomerní fáze připravené ve třetím stádiu polymerace, se připravuje emulzní polymerací nebo kopolymerací styrenu za přítomnosti latexu, připraveného v druhém stádiu přípravy elastomerní fáze. Jako komonomer styrenu může být v této fázi použito dalších monomerů, zejména ze skupiny akrylonitrilu, alifametylstyrenu, p-methylstyrenu, N-fenylmaleinimidu, kyseliny metakrylové v množství, odpovídající maximálně 10 % hmotnostních vázaného komonomeru z celkové hmotnosti polymeru, vzniklého ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze. Praktická realizace třetího stádia přípravy elastomerní fáze je obdobná, jako v případě druhého stádia. Polymeraci v jednotlivých stádiích přípravy elastomerní fáze je možno vést s výhodou do konverze 95 až 100 %, ale obecně je možno záměrně polymeraci ukončit i při konverzi nižší. V těchto případech je nutné buď nezreagované monomery z předchozí fáze polymerace odstranit, například destilací nebo destilací s vodní parou, nebo vzít jejich přítomnost v úvahu při přípravě monomerní směsi pro následující fáze polymerace.

Množství emulgátoru, případně přidávaného v průběhu druhého a třetího stádia přípravy elastomerní fáze, je obecně vhodné volit tak, aby v reakční směsi nedocházelo k nadměrné tvorbě nových latexových částic. Vhodné množství je obvykle 0,05 až 2 % hmotnostní na přidávané monomery. Polymer ze třetího stádia přípravy elastomerní fáze, který obsahuje 30 až 90 % hmotnostních vázaného styrenu, nebo vázaných monomerů dávkovaných ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze se může smíchat s odděleně připraveným styrenovým polymerem, který obsahuje alespoň 90 % hmotnostních vázaného styrenu. Smíchání je často možno s výhodou provést již ve formě latexů, ale obecně je možno tyto složky směšovat i ve formě prášků, perliček nebo granulí. Výhodou směšování polymeru ze třetího stádia přípravy elastomerní fáze s odděleně připraveným styrenovým polymerem je často zlepšení ekonomických parametrů procesu, vzhledem k možnosti použití levnějších styrenových polymerů ze suspenzní nebo blokové polymerace.

Složení styrenového polymeru, použitého ke směšování, může být s výhodou shodné se složením polymerní složky, vzniklé v průběhu třetího stádia přípravy elastomerní fáze; při odchýlném složení je vhodné volit složení těchto komponent s přihlédnutím k jejich vzájemné mísitelnosti.

Příkladem styrenových polymerů, vhodných pro směšování s polymerem po třetí fázi přípravy elastomerní fáze, jsou suspenzní polystyreny, emulzní polystyren, houževnatý polystyren s obsahem vázaného butadienu maximálně 10 %, kopolymer styren - alifametylstyren - N-fenylmaleinimid s alespoň 90 % hmotnostními vázaného styrenu.

Charakteristickým rysem elastomerní fáze, připravené třístupňovou emulzní polymerací, je současná přítomnost všech tří složek z jednotlivých stádií přípravy v jednotlivých latexových částicích, vzájemné uspořádání těchto složek v latexových částicích a jejich vzájemné propojení chemickými vazbami.

V důsledku popsané třístupňové polymerace mají latexové částice polymerní složku, která se vytvořila v prvním stádiu emulzní polymerace, převážně uvnitř, zatímco polymerní složky z druhého a třetího stádia jsou převážně v jejich vnější části. Současně jsou všechny tři polymerní složky, přítomné v latexové částici tohoto typu vzájemně chemicky vázány v důsledku přenosových reakcí přítomných radikálů s polymerem, případně v důsledku kopolymerace zbudovaných reaktivních vazeb v polymeru s přítomnými monomery z následujícího stádia polymerace. Popsané uspořádání polymerních složek v latexových částicích může být v praktickém provedení narušeno jednak vznikem nových latexových částic ve druhém a třetím stádiu přípravy elastomerní fáze, což vede ke vzniku částic ochuzených o složky z předchozích stádií polymerace, jednak aglomerací přítomných latexových částic, což vede ke vzniku částic s odlišným uspořádáním přítomných složek v částici. Vznik nových latexových částic i aglomerací latexových částic v průběhu emulzní polymerace při druhém a třetím stádiu přípravy elastomerní fáze je možno potlačit do prakticky nevýznamného rozsahu například vhodnou volbou dávkování emulgátorů nebo jinými známými způsoby řízení počtu latexových částic při emulzní polymeraci. Polymerní složka, připravená ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze, obecně může obsahovat kromě části, chemicky navázané na složky z prvního a druhého stádia polymerace, též polymer, který není na tyto složky naroubován a po roztavení produktu vytvoří matrici, v níž jsou ostatní složky elastomerní fáze rozptýleny, nebo se stane součástí této matrice, pokud se polymer po ukončení třetího stádia polymerace smíchá s dalším styrenovým polymerem. Část polymeru, vzniklého ve třetím stádiu polymerace, může být v elastomerní fázi pouze fyzikálně uzavřena, aniž by měla možnost přejít do matrice; tuto složku nelze známými analytickými metodami odlišit od složky naroubované a ve smyslu tohoto popisu je stejně jako naroubovaná část považována za součást elastomerní fáze.

Vzhledem k tomu, že uvedeným postupem lze po třetím stádiu přípravy elastomerní fáze získat materiály, obsahující až 50 % hmotnostních složek, připravených v prvním a druhém stádiu, je pro získání obvykle žádaného výsledného obsahu těchto složek v produktu možno často použít značného přebytku dalšího styrenového polymeru pro směšování.

Výhodou houževnatých polystyrenů podle vynálezů je zejména jejich zlepšená houževnatost při nízkém obsahu vázaného butadienu, což umožňuje jednak dosažení zlepšené stability proti různým formám stárnutí, jednak zlepšení transparentnosti produktu.

Jak je výše uvedeno, jsou tyto vlastnosti zvláště významné v případech, kdy je výsledný houževnatý polystyren podle vynálezu používán do směsí s polyfenylenoxidem, jejichž příprava a aplikace vyžaduje oproti samotnému houževnatému polystyrenu podstatně vyšších teplot.

P ř í k l a d 1

Houževnatý polystyren podle vynálezu byl připraven následujícím postupem:

Do 1,3 l polymerační lahve byla dávkována a pak míchána po dobu 22 h při 70 °C a dále po dobu 2 h, při 80 °C, následující reakční směs (údaje ve hmotnostních dílech):
1 hmotnostní díl = 2,5 g

dodecylbenzensulfonan sodný	3,0
$K_2S_2O_8$	0,30
K_2CO_3	0,15
etylendiamintetetraoctová kyselina	0,01
voda	197,0
ethylakrylát	1,0
2-ethylhexylakrylát	98,0
ethylenglykoldimethakrylát	1,0
terc.dodecylmerkaptan	0,5

Během uvedené polymerační doby, která představuje první stádium přípravy elastomerní fáze, byl získán latex o sušině 33 % a velikosti částic 0,1 μm . Tento latex byl použit ve druhém stádiu přípravy elastomerní fáze, při níž byla následující výchozí reakční směs míchána v polymerační lahvi (objem 1,3 l) po dobu 19 h při 65 °C a dále po dobu 4 h při 80 °C: (údaje ve hmotnostních dílech): 1 hmotnostní díl = 3,0 g

dodecylbenzensulfonan sodný	1,0
$K_2S_2O_8$	0,20
K_2CO_3	0,10
voda	199
sušina latexu z prvního stádia přípravy elastomerní fáze	50
butadien -1,3	50
terc.dodecylmerkaptan	0,02
divinylbenzen	0,02

Během uvedené reakční doby, která představuje druhou fázi přípravy elastomerní fáze, byl získán latex o sušině 32,5 % a velikosti částic 0,1 μm , z něhož bylo dále za vakua vodní vývěvy oddestilováno 10 hmotnostních dílů vody za účelem odstranění malého zbytku nezreagovaných monomerů a těkavých nečistot. Získaný latex z druhého stádia přípravy elastomerní fáze byl použit ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze, při níž byla následující výchozí reakční směs míchána v polymerační lahvi o objemu 1,3 l po dobu 2,5 h při 75 °C:

dodecylbenzensulfonan sodný	1,0
$K_2S_2O_8$	0,3
K_2CO_3	0,15
formaldehydsulfoxylát sodný	0,02
sušina latexu z druhého stádia přípravy elastomerní fáze	50,0
voda	199
styren	50,0
terc.dodecylmerkaptan	0,05

Během uvedené polymerační doby, která představuje třetí stádium přípravy elastomerní fáze, byl získán latex o sušině 33 %, ke kterému byl přidán 1 hmotnostní díl antioxidantu okta-decyl -3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionátu ve formě vodné emulze 20% roztoku v toluenu a 0,2 hmotnostní díly diethylhydroxylaminu (zastavovače polymerace). Získaný latex byl po oddestilování toluenu za vakua smíchán s latexem polystyrenu, jehož index toku taveniny byl 4,2 g/10⁻²/200 °C (stanoveno podle ČSN 64 0861 při 200 °C, při zatížení 5 kg) a se stearátem draselným v poměru hmotnostní sušiny těchto latexů a vodného roztoku stearátu 50:100:1. Získaná směs latexů byla zkoagulována vodným roztokem $CaCl_2$, prášek vysušen při 60 °C a smíchán se suspenzním polystyrenem ve formě perliček, jehož index toku taveniny (dále jen ITT) byl 8,9 g/10⁻²/200 °C (stanoveno stejným způsobem jako v případě emulzního polystyrenu), v poměru 150:100. Směs prášku a perliček byla po promíchání na laboratorním rychlomísiči Henschel zgranulována při 210 °C. Výsledný produkt obsahoval (v hmotnostních %) 20 % složek, připravených v průběhu prvního a třetího stádia přípravy

elastomerní fáze a 80 % dalšího styrenového polymeru, který se v tomto případě skládal z 50 % emulzního a 50 % suspenzního polystyrenu. Ze složek, vzniklých během prvního a třetího stádia přípravy elastomerní fáze, bylo po 25 % vytvořeno během prvního a druhého stádia a 50 % během třetího stádia. Celkový produkt, dále označovaný jako vzorek 1 - 1, obsahoval 5 % vázaného butadienu.

Pro srovnání byly postupem, který nevede k získání houževnatého polystyrenu dle vynálezu připraveny vzorky 1 - 2 a 1 - 3. U vzorku 1 - 2 byla prvá dvě stádia přípravy elastomerní fáze, popsaná u vzorku 1 - 1, nahrazena oddělenou přípravou polybutadienového a akrylátového latexu o velikosti částic $0,1 \mu\text{m}$ s použitím monomerních směsí stejného složení, jako v odpovídajícím druhém a prvním stádiu přípravy elastomerní fáze v případě vzorku 1 - 1. Směs těchto dvou latexů v poměru sušin 1:1 pak byla použita místo latexu z druhého stádia přípravy elastomerní fáze vzorku 1 - 1 v jinak stejné reakční směsi, jako byla použita pro třetí stádium přípravy vzorku 1 - 1.

Všechny ostatní fáze přípravy vzorku 1 - 2 zůstaly oproti vzorku 1 - 1 beze změny. Vzorek 1 - 2 se tedy liší od houževnatého polystyrenu dle vynálezu tím, že akrylátový polymer a polybutadien nebyly na začátku roubování styrenem společně přítomny v týchž jednotlivých latexových částicích a struktura těchto částic neměla charakteristické složení, dané jednotlivými fázemi polymerace v případě vzorku 1 - 1.

Vzorek 1 - 3 byl připraven obdobně jako vzorek 1 - 1 s tím rozdílem, že první a druhá stádia přípravy elastomerní fáze byla nahrazena přípravou latexu butadien-akrylátového kopolymeru o velikosti částic $0,1 \mu\text{m}$ s použitím monomerní směsi, obsahující 50 % hmotnostních monomerní směsí z počátku druhého stádia přípravy elastomerní fáze vzorku 1 - 1. Další stádia přípravy vzorku 1 - 3 odpovídala třetímu stádiu přípravy elastomerní fáze u vzorku 1 - 1 a následujícím stádiím, shodným se vzorky 1 - 1 a 1 - 2. Vzorek 1 - 3 se tedy lišil od houževnatého polystyrenu dle vynálezu tím, že latexové částice na počátku roubování styrenem neobsahovaly polymer, vytvořený dvoufázovou polymerací s odpovídající charakteristickou heterogenitou ve složení latexové částice. Pro srovnání byl dále použit komerční houževnatý polystyren s velikostí elastomerních částic $1 - 13 \mu\text{m}$ a obsahem polybutadienu 6,75 % hmotnostních, označený 1 - 4.

U jednotlivých vzorků byla stanovena vrubová houževnatost dle ČSN 64 0612 při 23 a - 20 °C a vizuálně porovnávána úroveň jejich transparentnosti. V následující tabulce 1 jsou uvedeny získané výsledky spolu s celkovým obsahem vázaného polybutadienu, který je hlavním zdrojem náchylnosti polymeru k oxidačnímu a fotooxidačnímu stárnutí.

T a b u l k a 1

Výsledky hodnocení vzorků z příkladu č. 1

označení vzorku	1 - 1	1 - 2	1 - 3	1 - 4
vrubová houževnatost při pokojové teplotě 23 °C (kJ/m ²)	8,8	7,1	6,9	7,6
vrubová houževnatost při -20 °C (kJ/m ²)	4,9	3,9	3,8	4,6
transparentnost	zvýšená, srovnatelnost s 1 - 2 a 1 - 3	zvýšená, srovnatelnost s 1 - 1 a 1 - 3	zvýšená, srovnatelnost s 1 - 1 a 1 - 2	standardní
obsah vázaného butadienu v polymeru (% hmotnostní)	5,0	5,0	5,0	6,75
ITT (g/10 ⁵ /200 °C)	2,9	3,0	2,9	2,9

Z výsledků je zřejmé, že při sníženém obsahu vázaného butadienu bylo dosaženo oproti standardu zvýšení houževnatosti pouze u vzorku 1 - 1, který odpovídá vynálezu. V ostatních případech došlo k poklesu houževnatosti. Současně vzorek podle vynálezu vykazuje ve srovnání se standardem zvýšenou transparentnost, srovnatelnou se vzorky 1 - 2 a 1 - 3.

P ř í k l a d 2

Houževnatý polystyren 2 - 1 podle vynálezu byl připraven stejným postupem, jako vzorek 1 - 1 z příkladu č. 1 s tím rozdílem, že ve druhém stádiu přípravy elastomerní fáze bylo místo 0,02 hmotnostních dílů terc.dodecylmerkaptanu a 0,02 hmotnostních dílů divinylbenzenu použito 0,5 hmotnostních dílů aduktu ethylakrylátu na hexandithiol $\text{HS}(\text{CH}_2)_6\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ a 0,6 hmotnostních dílů divinylbenzenu. Naměřené mechanické vlastnosti byly prakticky stejné, jako u vzorku 1 - 1 s tím rozdílem, že polymerní struna po měření indexu toku taveniny při 220 °C byla méně nažloutlá, což indikuje zlepšenou tepelnou stabilitu.

P ř í k l a d 3

Vzorky houževnatého polystyrenu podle vynálezu, označené 3 - 1 a 3 - 2, byly připraveny stejně, jako vzorek 1 - 1 s těmito rozdíly:

a) vzorek 3 - 1

v první fázi přípravy elastomerní fáze byl připraven latex kopolymeru-butadien-butylakrylát o sušině 33 % a velikosti částic 0,2 μm , jehož polymer obsahoval 25 % hmotnostních vázaného butadienu a 75 % vázaného butylakrylátu. Ve druhém stádiu přípravy elastomerní fáze byla použita následující polymerační receptura (v hmotnostních dílech)

stearát draselný	0,5
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,2
K_2CO_3	0,1
voda	199
sušina latexu (z prvního stádia přípravy elastomerní fáze)	66
butadien 1,3	28
butylakrylát	6
terc.dodecylmerkaptan	0,02
etylenglykoldimetakrylát	0,05

Ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze byla místo styrenu použita směs (v hmotnostních %) 92 % styrenu, 3 % akrylonitrilu a 5 % alfamethylstyrenu, která byla místo jednorázového dávkování dávkována ve čtyřech stejných částech po třiceti minutách.

Celková polymerační doba ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze byla 4 h/75 °C.

b) vzorek 3 - 2

Připraven jako vzorek 3 - 1 s tím rozdílem, že ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze byla použita směs 92 % styrenu s 5 % paramethylstyrenu a 3 % N-fenylmaleinimidu.

c) Složka připravená během prvního až třetího stádia přípravy elastomerní fáze byla v případě obou vzorků 3 - 1 a 3 - 2 smíchána s dalším styrenovým polymerem, kterým byl emulzní kopolymer styren-methylmetakrylát-N-fenylmaleinimid (v zastoupení složek 94/2/4 hmotnostních %, ITT 7,5 g/10²/200 °C), v poměru 1:4.

Výsledné vzorky měly následující vlastnosti:

označení vzorku	3 - 1	3 - 2
vrubová houževnatost při pokojové teplotě (kJ/cm ²)	8,6	8,5
vrubová houževnatost při -40 °C (kJ/cm ²)	4,6	4,6
transparentnost	zvýšená oproti 1 - 4	zvýšená oproti 1 - 4
obsah vázaného buta- dienu, % hmotnostních	4,4	4,4
ITT (g/10 ⁻² /200 °C)	3,2	3,1

Tento příklad dokládá možnost dalšího snížení obsahu vázaného butadienu produktu změnou v zastoupení polymeračních komponent, získaných během prvního a druhého stádia přípravy elastomerní fáze. Použití uvedených komponent v průběhu třetího stádia přípravy elastomerní fáze a při přípravě dodatečně přidávaného styrenového polymeru vedlo též ke zvýšení tepelné odolnosti oproti vzorkům příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Vzorky houževnatého polystyrenu z příkladu 1, označené 1 - 1 a 1 - 4, byly smíchány v hmotnostním poměru 1:1. Směs promíchána na laboratorním rychlomísiči Henschel, byla granulována na laboratorním extrusimetru při 220 °C. Výsledný produkt označený jako vzorek 4 - 1, obsahoval 2,5 % hmotnostních vázaného butadienu, který byl polymerován během druhého stádia přípravy elastomerní fáze a 3,4 % vázaného butadienu, který byl součástí dodatečně přidávaného styrenového polymeru, v tomto případě tvořeného emulzním polystyrenem (index toku taveniny 4,2 g/10⁻²/200 °C) suspenzním polystyrenem (ITT 8,9 g/10⁻²/200 °C) a houževnatým polystyrenem (ITT 2,9 g/10⁻²/200 °C, obsah vázaného butadienu 6,75 % hmotnostních), v hmotnostním poměru 1:1:2,5. Z celkové hmotnosti elastomerní fáze po odečtení hmotnosti polystyrenových roubů a inklusí bylo 60 % ve formě částic o velikosti 0,05 až 0,5 μm.

U vzorku byla naměřena vrubová houževnatost 8,4 kJ/m² při 23 °C a 4,8 kJ/m² při -20 °C a ITT 2,9 g/10⁻²/200 °C, přičemž transparentnost vzorku byla opět ve srovnání se standardem (vzorek 1 - 4) vyšší. Při snížení obsahu vázaného butadienu z 6,75 na 5,9 % bylo tedy dosaženo zlepšení houževnatosti a současně byla nalezena zvýšená transparentnost.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Houževnatý polystyren s roubovanou elastomerní fází na bázi vázaného butadienu a vázaných akrylátových monomerů, které spolu s vázaným butadienem tvoří 1 až 50 % hmotnostních z celkové hmotnosti tohoto houževnatého polystyrenu, vyznačený tím, že 40 až 100 % hmotnostních jeho elastomerní fáze po odečtení hmotnosti roubů a inklusí je ve formě částic o velikosti 0,05 až 0,5 μm, jejichž vnitřní část je tvořena převážně akrylátovými vázanými monomerními jednotkami a jejichž vnější část je tvořena převážně butadienovými vázanými monomerními jednotkami a polymerními rouby, obsahujícími alespoň 90 hmotnostních % vázaného styrenu.

2. Způsob výroby houževnatého polystyrenu s elastomerní fází na bázi butadienu a akrylátových monomerů podle bodu 1, vyznačený tím, že jeho elastomerní fáze se připraví třístupňovou emulzní polymerací, v jejímž prvním stádiu se připraví latex akrylátového elastomeru o velikosti částic 0,04 až 0,5 μm, obsahujícího nejméně 60 % hmotnostních váza-

ných akrylátových monomerů v polymeru, ve druhém stádiu se za přítomnosti latexu z první fáze přípravy polymeruje butadien nebo monomerní směs, obsahující alespoň 60 % hmotnostních butadienu a ve třetím stádiu se za přítomnosti latexu, připraveného ve druhém stádiu polymeruje styren nebo monomerní směs, obsahující alespoň 90 hmotnostních % styrenu, přičemž poměr hmotností složek polymeru, připravených v prvním a druhém stádiu, je 80:20 až 20:80, polymer latexu po třetím stádiu přípravy elastomerní fáze obsahuje 30 až 90 hmotnostních % vázaného styrenu a polymer připravený ve třetím stádiu přípravy elastomerní fáze se případně míchá s dalším styrenovým polymerem, obsahujícím alespoň 90 hmotnostních % vázaného styrenu v takovém poměru, že obsah polymerních složek, připravených v průběhu prvního a druhého stádia přípravy elastomerní fáze, ve výsledném produktu je 1 až 50 hmotnostních %.

3. Způsob výroby houževnatého polystyrenu podle bodu 2, vyznačený tím, že se ve druhém stádiu přípravy elastomerní fáze jako regulátoru molekulové hmotnosti použije 0,1 až 5 hmotnostních % na monomerní směs látky obecného vzorce $HS-X-S-CH_2CH_2Y$, kde $-X-$ je dvojvazná skupina odvozená od nenasycených nebo aromatických uhlovodíků s celkovým počtem atomů uhlíku 2 až 15, nebo deriváty této skupiny kde maximálně 3 skupiny $-CH_2-$ jsou nahrazeny skupinami $-O-$, s 1 až 6 atomy uhlíku, Y je skupina $-CN$ nebo $-COOR$, kde R je alkyl s celkovým počtem atomů uhlíku 1 až 12 a Z je $-H$ nebo $-CH_3$.