



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 253 484 1	(22)	28.07.83	(44)	22.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Neupert, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Klodt, Sabina, Dipl.-Chem.; Schönrogge, Uwe, Dipl.-Chem.; Rothenhäußer, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Rossow, Uwe, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastischen Polymeren auf Basis Butadien-Styren. Erfindungsgemäß werden bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C auf eine Pfropfmatrix aus Butadien und Styren mit einem Styrengelalt zwischen 24 und 32 %, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 180000 und 320000 bei einer Uneinheitlichkeit zwischen 3 und 6 bei einer Initiatorkonzentration von 4,5 bis 15 % 25 bis 125 % Styren und/oder Styrenabkömmlinge aufgepfropft. Der Umsatz muß dabei über 98 % liegen, wobei Pfropfausbeuten zwischen 0,2 und 0,6 erreicht werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Polymeren besitzen eine Zugfestigkeit zwischen 10 und 19 MPa bei einer Dehnung zwischen 500 und 700 %, wobei die bleibende Dehnung dieser Produkte unter 35 % liegt.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung thermoelastischer Polymerer mit einem hohen Zugfestigkeits-Dehnungs-Niveau bei bleibenden Dehnungen unter 35% auf Basis Butadien-Styren durch radikalische Pfropfcopolymerisation in Emulsion in Gegenwart von Initiatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf ein Butadien-Styren-Copolymeres mit einem Styrengehalt von 24 bis 32%, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 180 000 und 320 000 bei einer Uneinheitlichkeit zwischen 3 und 6, 25 bis 125%, bezogen auf Polymeres, Styren und/oder Styrenabkömmlinge bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C, vorzugsweise 80 bis 95°C und Initiatorkonzentrationen zwischen 4,5 und 15%, vorzugsweise 6 bis 8%, unter Verwendung von Initiatoren vom Typ der Dialkyl- und/oder Diacylperoxide und/oder Perester, aufgepfropft werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermoelastischer Polymerer auf Basis Butadien-Styren durch radikalische Pfropfcopolymerisation in Emulsion, die sich als Spritzgußmassen verarbeiten lassen. Solche Polymere werden beispielsweise in der Schuhindustrie als Hauptkomponente von spritzgußfähigen Sohlencompounds eingesetzt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit bei gutem Dehnungsniveau im unvulkanisierten Zustand aus.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung thermoelastischer Polymerer ist bekannt. Sie werden üblicherweise durch anionische Lösungspolymerisation hergestellt und bestehen, wie z. B. im US-PS 3265765 beschrieben, aus Styren-Butadien-Dreiblockcopolymeren des Aufbaus Styren-Butadien-Styren.

Diese Struktur wird erhalten, indem man entweder bifunktionelle Lithiuminitiatoren zuerst mit Butadien und dann mit Styren umsetzt, Polystyren-Polybutadienyl-Lithium-Einheiten mit bifunktionellen Substanzen koppelt oder das Polymere, ausgehend von einem monofunktionellen Initiator, in drei Schritten aufbaut.

Alle Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß Polymere mit einer sehr engen Molmassenverteilung der Blöcke erhalten werden.

Die bei solchen Polymeren erreichbaren Zugfestigkeiten hängen u. a. stark davon ab, inwieweit es gelingt, einen hohen Anteil an Dreiblockpolymeren zu erhalten. Diese so hergestellten Polymeren zeigen unterhalb des oberen Glasübergangsbereiches technologische Eigenschaften, die sich durch ein hohes Elastizitätsniveau bei einer hohen Zugfestigkeit auszeichnen. Sie verhalten sich wie ein vulkanisierter Elast. Oberhalb dieses Temperaturbereiches zeigen sie thermoplastisches Verhalten. Die Eigenschaften der Dreiblockcopolymeren mit einem Styren-Butadien-Styren-Aufbau lassen sich dadurch erklären, daß unterhalb der Glas temperatur der Polystyrenblöcke diese zu Polystyrendomänen zusammentreten. Diese Bereiche sind über die Butadiensegmente der Moleküle untereinander verbunden. Es handelt sich also um eine Kautschukmatrix, in die Polystyrenbereiche eingelagert sind.

Oberhalb der Glas temperatur löst sich die Struktur jedoch auf. Bereits ab 60°C beginnen die Polystyrenblöcke, die mit den Butadienblöcken teilweise verträglich sind, zu erweichen. Es zeigt sich also eine Erniedrigung des Erweichungsbereiches des Polystyrens durch das Polybutadien. Hierin liegt ein Nachteil solcher Systeme begründet.

Ein entscheidender Nachteil der bekannten Verfahren ist der hohe technologische Aufwand zur Herstellung dieser Polymerer, da das anionische Lösungspolymerisationsverfahren außerordentlich empfindlich gegen Verunreinigungen aller Art ist.

Bekannt ist weiterhin die Herstellung thermoelastischer Polymerer durch Pfropfcopolymerisation von Monomeren auf vorgebildete Elastomere in wäßriger Emulsion auf radikalischem Wege. So werden beispielsweise in der DE-OS 2853572 thermoelastische Pfropfcopolymere beschrieben, die durch Pfropfung von Vinylaromaten auf hochvernetzte Kautschuke erhalten werden. Als Pfropfgrundlage werden Latices auf Basis Polybutadien, Butadien-Styren-Copolymere und Butadien-Acrylnitril-Copolymere verwendet mit Gelgehalten zwischen 80 und 100%. Die entsprechenden Pfropfmonomeren sind Styren, Alkylderivate des Styrens und Acrylate, die bei einer Reaktionstemperatur von 63–65°C mittels 1 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf Pfropfmonomeres, Kaliumpersulfat umgesetzt werden. Auf diese Weise erhält man z. B. Pfropfcopolymerisate mit einem Gesamtstyrengehalt von 50 Gew.-% mit einer Zugfestigkeit von 17,5 MPa und einer Dehnung von 415%. In der DE-OS 2853570 dagegen wird das Gel während der Pfropfung erzeugt. Man erreicht eine Zugfestigkeit von 12,5 MPa bei einer Dehnung von 415% und einer Härte (Shore A, 23°C) von 70 für ein Pfropfcopolymeres derselben Zusammensetzung. Diese Polymerisate besitzen eine um ca. 15°C höhere Wärmestandfestigkeit als ein in der Zusammensetzung vergleichbares Styren-Butadien-Styren-Dreiblockcopolymerisat, wie es auf anionischem Weg erhalten wird.

Ein Nachteil dieser Polymere ist jedoch ihre hohe bleibende Dehnung. Bei einem guten Zugfestigkeits-Dehnungs-Niveau, das durch Festigkeitswerte über 10 MPa und Dehnungswerte zwischen 500 und 700% gekennzeichnet ist, liegt die bleibende Dehnung bei radikalisch hergestellten Pfropfcopolymerisaten bei Werten größer 60%. Dieser Wert ist für eine Anwendung, bei der das Polymere einer wechselnden Dehnungsbelastung ausgesetzt ist, zu hoch, da die entsprechende Formstabilität in diesem Fall zu gering ist.

Beispielsweise wäre es möglich, die bleibenden Dehnungswerte zu senken, indem man den Vernetzungsgrad des Polymeren erhöht. Dies hat jedoch zur Folge, daß sich das Zugfestigkeits-Dehnungs-Niveau beträchtlich verschlechtert. Es kommt zu einem starken Absinken der Dehnungswerte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf radikalischem Weg durch Pfropfcopolymerisation ein thermoelastisches Polymeres herzustellen, das bei einem guten Zugfestigkeits-Dehnungs-Niveau im obigen Sinne eine geringe bleibende Dehnung aufweist. Die Erfindung soll die Vorteile der anionisch hergestellten Produkte mit denen der radikalisch hergestellten verbinden, die bekannten Nachteile jedoch vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung thermoelastischer Polymerer auf radikalischem Wege zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Pfropfcopolymerisation nach an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C durchgeführt wird und bei einer Initiatorkonzentration von 4,5 bis 15%, vorzugsweise 5 bis 7%, bezogen auf Pfropfmonomeres, als Pfropfgrundlage ein Butadien-Styren-Copolymeres mit Styrengelalten zwischen 24 und 32%, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 180 000 und 320 000 und einer Uneinheitlichkeit zwischen 3 und 6 benutzt wird.

Als Initiatoren werden Dialkylperoxide, Diacylperoxide und/oder Perester, wie Di-tertiär-butylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Ethylperhexanoat allein oder als Gemische eingesetzt. Als Pfropfmonomere werden vorzugsweise Styren, alpha-Methylstyren und kernalkylierte Styrene verwendet. Die Reaktion selbst wird bis zum nahezu vollständigen Monomerumsatz geführt.

Pfropfgrad und Pfropfausbeute dieser Polymere liegen zwischen 0,15 und 0,50 bzw. zwischen 0,2 und 0,6.

Dadurch lassen sich Produkte herstellen, die bei hohen Dehnungswerten zwischen 500 und 700% eine bleibende Dehnung unter 35%, gemessen nach der Bruchdehnung, aufweisen.

Dies war nicht zu erwarten, da bei vernetzten Polymeren, wie sie unter den beschriebenen Versuchsbedingungen entstehen, was durch hohe Gelgehalte nachgewiesen werden kann, kein Einfluß des Molekulargewichtes und der Uneinheitlichkeit des Ausgangspolymeren auftreten dürfte.

Die Erfindung soll an nachstehenden Ausführungsbeispielen erläutert werden, aus denen die erfindungsgemäßen Vorteile ersichtlich sind.

Die Beispiele 1 und 2 dienen der Dokumentation des Standes der Technik. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Alle Teile sind Gewichtsteile.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem 3-l-Kolben werden 2000 Teile eines Styren-Butadien-Copolymer-Latex mit den Kenngrößen

— Styrengelalt	24 %
— Teilchengröße	150 nm
— Kautschukgelalt	30 %
— Molekulargewicht	100 000
— Uneinheitlichkeit	2,1

vorgelegt und mit 288 Teilen Styren, 30 Teilen disproportionierter Abietinsäure (Natriumsalz 70%ig) sowie 22 Teilen Dibenzoylperoxid versetzt.

Die Mischung läßt man eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und heizt dann auf 85°C auf. Die Reaktionszeit beträgt 5 Stunden.

Beispiel 2 bis 8:

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß als Pfropfbasis das in Tabelle 1 beschriebene Polymere eingesetzt wird.

Das Polymerisat wird nach der Pfropfung mit 1%, bezogen auf Pfropfpolymerisat, 2,6-Di-tertiär-butyl-p-kresol stabilisiert und der Latex anschließend bei 60°C mit Natriumchlorid und Schwefelsäure koaguliert. Die Trocknung des Polymeren erfolgt bei 50°C. Die Bestimmung der mechanischen Kennwerte erfolgt an Prüfkörpern nach 10minütigem Verwalzen bei 120°C.

Tabelle 1

Beispiel	Pfropfbasis				Pfropfprodukt		
	Styren- gehalt (%)	mittl. Mol- gewicht	Uneinheit- lichkeit	Festig- keit (MPa)	Dehnung (%)	bl. Deh- nung (%)	Gel (%)
1	24	100 000	2,1	80	600	85	80
2	26	500 000	8,2	100	450	100	85
3	28	200 000	3,3	120	500	25	85
4	28	250 000	3,5	125	550	20	80
5	27	180 000	4,1	118	580	20	82
6	24	250 000	4,8	132	530	15	81
7	26	250 000	5,3	129	650	30	88
8	30	230 000	5,9	140	680	28	89