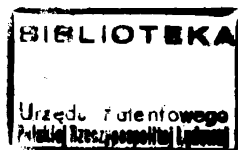


0064 29/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44503

Kl. 39 ^{64, 29/00} ~~6, 25/01~~

Institut für Chemie und Technologie der Plaste

Lipsk, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania usieczonych produktów polimeryzacji

Patent trwa od dnia 21 kwietnia 1958 r.

Sześciohydro-1, 3, 5-trójakrylo-s-trójazyna wytwarzana przez kondensację akrylonitrylu i formaldehydu w obecności kwasu siarkowego może być polimeryzowana sama i w mieszaninie z innymi monomerami. W przypadku polimeryzacji z monomerem styrenu, octanu winylu i estru kwasu metakrylowego dodatek tej pochodnej trójazynowej wynosił mniej niż 1%, a najwyżej 2%.

Wiadomo jest, że dzięki tym nieznacznym ilościom następuje usieczowanie polimeru mieszanego tak, że w rozpuszczalnikach powstają wyraźnie pęczniące produkty. Nieoczekiwanie stwierdzono możliwość dalszego zwiększenia udziału w monomerach pochodnej trójazynowej mimo jej małej rozpuszczalności. To stosunkowo nieznaczne zwiększenie udziału pochodnej trójazynowej daje w następstwie nadzwyczajny wzrost właściwości gotowych produktów. Obok tych korzystnych właściwości mechanicznych i niespodziewanie wysokiej odporności polimerów mieszanych ze styrenu, octanu winylu albo estrów kwasu metakrylowego w sto-

sunku do wody i rozpuszczalników, nawet w temperaturze wrzenia i pod ciśnieniem z dodatkiem więcej aniżeli 2%, korzystnie 6% sześciohydro-1, 3, 5-trójakrylo-s-trójazyny, albo także odpowiedniego związku metylowego otrzymanego z nitrilu metakrylowego, zwiększenie ilości dodatku pochodnej trójazynowej daje jeszcze tę korzyść, że zostaje zwiększona szybkość polimeryzacji, przy czym nie potrzeba stosować szczególnych środków ostrożności, aby otrzymać pozbawione pęcherzyków produkty polimeryzacji blokowej. Wiadomo jest także, że właśnie estry kwasu metakrylowego sprawiają w tym przypadku znaczne trudności techniczne.

Polimeryzacja mieszana monomerów, które dają twarde produkty polimeryzacji szczególnie styrenu, octanu winylu i metakrylanu metylu z sześciohydro-1, 3, 5-trójakrylo-trójazyną albo odpowiednim związkiem metylowym jest bliżej wyjaśniona na przykładzie styrenu:

Mieszanie ze 100 części wagowych styrenu i 6 części wagowych sześciohydro-1, 3, 5-trójakrylo-s-trójazyny ogrzewa się do 70°C. W ciągu 20 godzin ciecz została się. Do ukończenia

polimeryzacji mieszanej można o ile to jest konieczne ogrzewać jeszcze do 120°C.

Przez dodawanie nadtlenkowych albo rodnikowych przyspieszaczy polimeryzacji albo zestawów katalizatorów skraca się znacznie czas reakcji, przy czym nie następuje zmiana właściwości polimeru mieszanego. Na przykład mieszanina reakcyjna przy działaniu 0,5% nadtlenu benzoilu została się już po 2–3 godzinach.

Zamiast sześciohydro-1, 3, 5-trójakrylo-s-trójazyny można stosować z tym samym efektem metylo podstawiony produkt, sześciohydro-1, 3, 5-trójmetakrylo-2-trójazynę.

W każdym przypadku otrzymuje się przezroczyste produkty polimeryzacji pozbawione pęcherzyków, których nadzwyczajna trwałość uwidocznia się przy uderzeniu o krawędź stołu pręta okrągłego z nich wykonanego.

Oprócz polimeryzacji blokowej można również przeprowadzić polimeryzację mieszaną w zawiesinie, jakkolwiek pochodna trójazynowa jest rozpuszczalna w wodzie.

Nieoczekiwane korzystne właściwości mechaniczne i przeciwkorozyjne polimerów miesza-

nych zawierających więcej aniżeli 2%, korzystnie 6% sześciohydro-1, 3, 5-trójakrylo-trójazyny porównano poniżej z właściwościami znanych produktów zawierających do 2% składowej trójazynowej:

Badanie na odporność na wodę w temperaturze wrzenia wykazało, że polimery mieszane ze styrenu z 1, względnie 2, względnie 4% pochodnej trójazynowej po 1, względnie 2, względnie 5 godzinach stały się mętne i nieprzezroczyste, podczas gdy polimer mieszany zawierający 6% pochodnej trójazynowej nawet po 50 godzinach gotowania był jeszcze całkiem przezroczysty, przy czym nie wykazywał dających się zauważyć ani zmierzyć pogorszenia właściwości mechanicznych.

Podczas gotowania w wodzie pod ciśnieniem w temperaturach 120°C, względnie 130°C względnie 140°C każdorazowo przez 30 minut polimery mieszane ze styrenu zawierające 1% i 2% pochodnej trójazynowej w porównaniu do polimerów mieszanych wytworzonych sposobem według wynalazku wykazały następujące właściwości:

wpolimeryzowana ilość pochodnej trójazynowej	120°C	temperatury 130°C	ogrzewania 140°C
1%	mętny	lekko wykrzywiony, całkowicie mleczny	całkowicie mleczny skrzywiony
2%	mętny	mętny	lekko skrzywiony, całkowicie mleczny
4%	zmętnienie zaczynające się od brzegu	mętny	całkowicie mleczny
6%	bez zmian	bez zmian	trwale przezroczysty

Zachowanie się polimerów mieszanych zawierających 6 i 1% trójazyny w stosunku do rozpuszczalników ilustruje następujące zestawienie: po 100 mg polimeru mieszanego w postaci drobniotkich wiórków poddano działaniu 5 g rozpuszczalnika w temperaturze 20°C ± 2 w ciągu 24 godzin. Rozpuszczalnik odsączono i odparówano, pozostałość suszono w 100°C. Rozpuszczalność polimeru mieszanego wynosiła:

	6%	1%
benzen	1,3 mg	5,3 mg
chloroform	1,8 „	5,5 „
dioksan	4,2 „	15,3 „
aceton	0,2 „	4,7 „
dwumetyloformamid	0,4 „	4,7 „

Jak dalej stwierdzono, polimery mieszane można doskonale przerabiać na drodze obróbki wiórowej (frezowanie, piłowanie, wiercenie, na-

kluwanie). Tej właściwości nie można było oczekiwać na podstawie znanych właściwości polimerów mieszanych zawierających do 2% pochodnej trójazynowej. Jest ona następstwem nadzwyczaj podwyższonej odporności na zmianę kształtu, która oznaczona metodą Vicata dała następujące wartości:

Przy 1% wpolimeryzowanej pochodnej trójazynowej około 106°C
Przy 2% wpolimeryzowanej pochodnej trójazynowej około 110°C
Przy 4% wpolimeryzowanej pochodnej trójazynowej około 118°C
Przy 6% wpolimeryzowanej pochodnej trójazynowej około 126°C

Termoplastyczność również jest jeszcze dobra, a przy ogrzewaniu od 120–140°C w zależności od ilości wpolimeryzowanej trójazyny można łatwo i dowolnie kształtować pręty albo płyty.

Małe pręty o znormalizowanych wymiarach (50×6×4 mm), które można łatwo otrzymać na drodze frezowania z większych bloków polimerów mieszanych, i które oprócz tego można

łatwo wygładzić przez polerowanie płomieniem albo innymi środkami polerującymi, wykazały jako średnią z pięciu pomiarów następujące właściwości mechaniczne:

	4%	wpolimeryzowana trójazyna 6%
Ciężar właściwy według Mohra	1,051	1,051
Udarność (według DIN 53453)	9,0 cmkg/cm ²	10,1 cmkg/cm ²
Udarność z karbem	1,9 cmkg/cm ²	1,8 cmkg/cm ²
Wytrzymałość na zginanie (według DIN 53452)	925 kg/cm ²	1150 kg/cm ²
Wytrzymałość na rozciąganie (według DIN 53455)	610 kg/cm ²	720 kg/cm ²
Wytrzymałość na ciśnienie (według DIN 53454)	800 kg/cm ²	800 kg/cm ²
Twardość według Brinella VDE 0302 wielkość kulki 5 mm Ø siła 50 kg		
po 10 sekundach	2060 kg/cm ²	2150 kg/cm ²
po 60 sekundach	1900 kg/cm ²	1980 kg/cm ²
Zdolność pochłaniania wody		
po 4 dniach	0,05%	0,05%
po 14 dniach	0,06%	0,06%

O szczególnym znaczeniu jest jeszcze nadzwyczajna odporność na niskie temperatury: Pręty znormalizowane utrzymywano przez 5 godzin w temperaturze — 80°C, a po wyjęciu ich natychmiast mierzono wytrzymałość na uderzenie. Otrzymano takie same wartości jak u prętów nie poddawanych tej obróbce. Produkty polimeryzacji nie stają się więc kruche.

Polimery mieszane otrzymane sposobem według wynalazku z monomerów, które jako takie prowadzą do polimerów twardych i kruchych, jak styren, octan winylu, ester kwasu metakrylowego albo ich mieszaniny ze sobą, zawierające więcej aniżeli 2%, korzystnie 6% sześciohydro-1,3,5-trójakrylo-trójazyny dają cały szereg korzystnych możliwości zastosowania ich w najróżniejszych gałęziach techniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania usieciowanych produktów polimeryzacji z monomerów prowadzących do polimerów twardych i kruchych, korzystnie styrenu, octanu winylu, metakrylanu metylowego i ich mieszanin z jednej strony i sześciohydro-1,3,5-trójakrylo-trójazyny albo jej pochodnych alkilowych z drugiej strony, znamienny tym, że pochodną trójazynową stosuje się w ilości powyżej 2%, korzystnie 6%.

Institut für Chemie
und Technologie der Plaste

Zastępca: inż. Józef Felkner,
rzecznik patentowy