

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247721
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 9/00

(22) Přihlášeno 24 01 84
(21) (PV 523-84)

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

PAVLÍČEK JIŘÍ ing., KOVAŘÍK JAN, LORENZ JINDŘICH, ZACH JIŘÍ ing.,
OČENÁŠEK VOJEN ing., SVOBODA FRANTIŠEK, KROFTA KAREL ing.,
DUŠEK STANISLAV ing., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob přípravy zpěňovatelných polystyrenových perliček vhodných zejména pro výrobu lehčených žáruvzdorných výrobků

1

2

Vynález se vztahuje na způsob přípravy velmi jemných zpěňovatelných polystyrenových perliček vhodných pro přípravu lehčených žáruvzdorných výrobků suspenzní polymerací. K vodní fázi se přidává vodorozpustný iniciátor, obsahující persulfátový anion. Po dosažení 50% konverze se přidává sodná sůl dinaftylmetandisulfokyseliny.

Vynález se týká způsobu přípravy zpěňovatelných polystyrenových perliček vhodných zejména pro výrobu lehčených žáruvzdorných výrobků suspenzní polymerací.

Běžný sortiment výrobců zpěňovatelného polystyrenu zahrnuje výrobu takových perliček které se dají tříděním rozdělit na následující základní obchodní frakce:

frakce A pro výrobu bloků a izolačních desek obsahující perličky o průměru nad 1 milimetr

frakce B pro výrobu tvarovek a tenkostěnných výrobků obsahující perličky o průměru 0,5—1 mm

frakce C o průměru pod 0,5 mm vhodné pouze pro zpracování vytlačováním na fólie

Frakce pod 0,5 mm jsou v technickém měřítku obtížně tříditelné, podíly s perličkami o průměru menším než 0,2 mm mají již sníženou plnicí schopnost.

Komerční zájem se soustřeďuje především na frakce A a B. Z těchto důvodů jsou polymerační receptury vypracovány tak, aby produkovaly perličky o průměru nad 0,5 mm s minimálním obsahem perliček s průměrem pod 0,5 mm. K tomuto cíli jsou zaměřeny i stávající způsoby výroby zpěňovatelných polystyrenů, například podle AO 134 330, nebo AO 175 556, či dle AO 232 171.

V poslední době jsou zpracovatelskými podniky uplatňovány požadavky na zpěňovatelný polystyren (a to speciálně) pro přípravu žáruvzdorných výrobků pro výrobu lehčených keramických prvků nebo při modelování odlévacích forem. Pro tato použití se požaduje přesná velikost perliček s ohledem na další zpracování. Perličky se po předpěnění vmíchávají do směsi keramických surovin za přítomnosti pojiv a po vylisování a předsušení se vypalují v peci, přičemž polystyrenová hmota vyhoří a vytvoří dutinky, které vylehčují tvarový žáruvzdorný výrobek.

Požadavky kladené na zpěňovatelné polystyrenové perličky jsou následující:

- hlavní frakce perliček o průměru mezi 0,3—0,5 mm
- obsah perliček s průměrem větším 1,0 milimetrů — 0 %
- obsah perliček s průměrem 0,5—1,0 mm max. 5 %
- nepřítomnost slepků při předpěňování
- možnost předpěnění na objemovou hmotnost 40—60 g/l
- lepivost v páře nulová

Předpěnění na nižší objemové hmotnosti není přípustné, neboť při lisování dochází k pružení a trhání nevypálených tvarovek. Veliké póry naopak ovlivňují tepelnou vodivost.

Tyto požadavky je možno splnit pouze dosažením přesné zrnitosti základního zpěňovatelného polystyrenu a nastavením optimální molekulární hmotnosti.

Požadavky na zpěňovatelný polystyren pro výrobu keramických surovin kvalitativ-

ně ani kvantitativně nespĺňují stávající výrobní postupy, při kterých se výroba frakcí pod 0,5 mm z důvodů obtížného třídění záměrně omezuje.

Zvýšení tvorby prachových podílů, které není omezené nebo nepění vůbec, je doprovodným jevem pokud se základní postupy modifikují například zvyšováním intenzity míchání nebo zvyšováním obsahu stabilizátoru suspenze.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny a zlepšení kvality je dosaženo, pokud se používá způsob přípravy zpěňovatelných polystyrenových perliček vhodných zejména pro výrobu lehčených žáruvzdorných výrobků podle vynálezu.

Podle vynálezu zpěňovatelné polystyrenové perličky, vhodné zejména pro výrobu lehčených žáruvzdorných výrobků, se připravují suspenzní polymerací a to tak, že se v prvním stupni k vodní fázi chřáté na teplotu nejméně 70 °C přidává vodorozpustný iniciátor obsahující persulfátový anion v množství 0,003 až 0,0015 hmotnostního dílu tohoto iontu na 100 hm. dílů monomerního styrenu, po zahájení polymeračního procesu se v druhém stupni při dosažení konverze 30—75 % hm., s výhodou 50 % hm., přidává 0,0003 až 0,0015 hm. dílu sodné soli dinaftylmetandisulfokyseliny na 100 hm. dílů původního množství styrenu.

Při suspenzní polymeraci se používají jako iniciátory organické peroxidy rozpustné v základním monomeru zpravidla benzoylperoxid pro nízkoteplotní cyklus a terciární butylperbenzoát pro vysokoteplotní polymerační cyklus. Pro dosažení požadované velikosti perliček je vhodné použít i malé množství vodorozpustného iniciátoru používaného pro emulzní polymerace. Vzhledem k rychlému rozkladu persulfátového iontu s rostoucí teplotou je vhodné, aby byl dávkován až při teplotě blízké zahájení polymerace. Vhodné jsou — persulfát sodný, draselný a amonný.

Za podmínek suspenzní polymerace tohoto typu, kdy se požaduje střední velikost perliček 0,3 až 0,5 mm bylo zjištěno, že přídavek vodorozpustného iniciátoru persulfátového typu potlačuje tvorbu prachových částic.

Aby nedošlo vlivem Trommsdorfova efektu ke spojování jemných perliček, je vhodné pro zvýšení stabilizační účinnosti fosforečnanu vápenatého přidat sodnou sůl dinaftylmetandisulfokyseliny. Při tomto režimu se vytvořené jemné perličky udrží po celou dobu suspenzní polymerace jak je ilustrováno na následujících příkladech.

Příklad 1

V polymeračním kotlíku (80 l) s míchadlem typu Pfaunder byl za míchání připraven fosfátový stabilizátor suspenze. Po zředění suspenze stabilizátoru 20 l demineralizova-

né vody byly nadávkovány následující složky:

styren	30 l
dibenzoylperoxid	110 g
terc.butylperbenzoát	25 g

Dále byly přidány 2 g stearátu vápenatého rozpuštěného ve styrenu.

Polymerace probíhala ve stabilní suspenzi. Při dosažení konverze 75 % byla stabilita suspenze zvýšena nadávkováním 2 g dodecylbenzensulfonátu sodného, po uzavření reaktoru a natlakování dusíkem na 0,1 MPa byla přidána C 5 frakce s bodem varu 27—37 °C v množství 2 000 g. Po provedení nízkoteplotního cyklu při 90 °C po dobu 6 hodin byla zvýšena teplota na 125 °C a udržována po dobu 3 hodin. Po ochlazení, odstředění a vysušení suspenze byly získány

Celkové množství persulfátu draselného	Hm. díly persulfátového iontu na 100 h. d. styrenu	Střední velikost perel (mm)
0,5 g	0,00130	0,29
0,4 g	0,00104	0,34
0,3 g	0,000785	0,38
0,2 g	0,00052	0,43

Příklad 3

Bylo postupováno jako v příkladu 2. Bylo dávkováno 0,4 g persulfátu draselného. Sodná sůl dinaftylmetandisulfonové kyseliny v množství 0,3 g (což činí 0,000785 hm. dílu původního styrenu), byla dávkována při konverzi 70 %.

Byly získány zpěňovatelné perličky odstředěním 0,38 mm.

perličky zpěňovatelného polystyrenu s pěnivostí podle ČSN 64 30 06 15 g/l, se střední velikostí perel 2,2 mm.

Příklad 2

Bylo postupováno jako v příkladu 1 a však v souladu s postupem podle vynálezu, tj. k vodní fázi ohřáté na 70 °C byl přidán persulfát draselný. V další fázi byl postup shodný jako v příkladu 1. Pak místo dodecylbenzensulfonátu sodného bylo použito 0,4 g sodné soli dinaftylmetandisulfonové kyseliny (což činí 0,00104 hm. dílu původního styrenu), která byla přidána při konverzi 55 %. Byly získány velmi jemné perličky zpěňovatelného polystyrenu. Závislost velikosti perel na množství přítomného persulfátového iontu je patrná z následující tabulky:

Příklad 4

Bylo postupováno jako v příkladu 2. Byl použit persulfát sodný v množství 0,3 g. Sodná sůl dinaftylmetandisulfonové kyseliny v množství 0,4 g (což činí 0,00104 hm. dílu původního styrenu) byla dávkována při konverzi 55 %.

Byly získány zpěňovatelné perličky odstředěním 0,42 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy zpěňovatelných polystyrenových perliček vhodných zejména pro výrobu lehčených žáruvzdorných výrobků suspenzní polymerací vyznačený tím, že se v prvním stupni k vodní fázi ohřáté na teplotu nejméně 70 °C přidává vodorozpustný iniciátor obsahující persulfátový anion v množství 0,003 až 0,0015 hmotnostního dí-

lu tohoto iontu na 100 hmot. dílů monomerního styrenu, po zahájení polymeračního procesu se v druhém stupni při dosažení konverze 30 % až 75 %, s výhodou 50 %, přidává 0,003 až 0,0015 hmot. dílu sodné soli dinaftylmetandisulfokyseliny na 100 hmot. dílů původního množství styrenu.