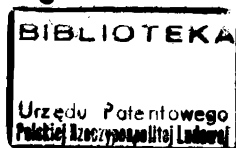




COB 7/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44103

Kl. 39 ^{64 7/04} ~~35/31~~

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania polimerów styrenu o wysokiej wytrzymałości na uderzenie

Patent trwa od dnia 28 lipca 1958 r.

Pierwszeństwo: 2 sierpnia 1957 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów styrenu i jego pochodnych podstawowych w pierścieniu, posiadających mniejszą łamliwość i przez to większą elastyczność od samego polistyrenu.

Proponowano już zmniejszać łamliwość polistyrenu przez prowadzenie polimeryzacji styrenu w obecności elastomerów takich, jak na przykład naturalna guma lub gumy syntetyczne, otrzymywane przez niestereospecyficzną polimeryzację dwuolefin i styreno-butadienowych i butadienowo-akrylonitrylowych kopolimerów.

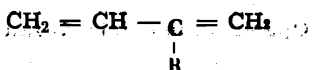
Takie gumy i kopolimery zawierają monomeryczne jednostki, pochodzące z dwuolefin, połączone w łańcuchy o różnych odmianach i tylko częściowo w łańcuchy typu 1, 2.

W ten sposób otrzymywane produkty wykazują większą wytrzymałość na uderzenie niż zwykły polistyren i stanowią nieprzezroczyste masy o matowo-białym kolorze.

Polimery styrenu, które również mają wy-

soką wytrzymałość na uderzenie i odznaczają się też tym, że ich właściwości nie ulegają z czasem widocznym zmianom, w przeciwieństwie do tego, co się dzieje z polistyrenami o wysokiej wytrzymałości na uderzenie, wytwarzanymi przez polimeryzowanie styrenu w obecności gum, można otrzymywać przez polimeryzowanie styrenu w obecności polimerów α — olefin, o wzorze $CH_2 = CHR$, w którym R oznacza grupę alkilową, lub w obecności kopolimerów z olefin samych ze sobą i (lub) z etylenem, w szczególności w obecności pochodnych wodoronadtlenkowych tych polimerów i kopolimerów.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że prowadząc reakcję polimeryzacji styrenu lub jego pochodnej, podstawionej w pierścieniu w obecności bardziej lub mniej krystalicznych, a nawet bezpostaciowych polimerów dwuolefin, takich jak linowy polimer butadienowy o łańcuchu typu 1, 2 lub polimer innych sprzężonych dwuolefin o wzorze ogólnym:



w którym R oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, korzystnie posiadającą 1—3 atomów węgla oraz w obecności inicjatora rodnika można otrzymywać produkty o znacznej wytrzymałości na uderzenie.

Najbardziej pożądanymi polimerami są polimery butadienu, zasadniczo o łańcuchu typu 1, 2 oraz izoprenu zasadniczo o łańcuchu typu 3, 4.

Zgodnie z najbardziej pożądaną postacią wykonania sposobu według wynalazku, rozpuszcza się 1—20% wagowych polimeru w styrenie lub jego pochodnej podstawionej w pierścieniu i przeprowadza polimeryzację w temperaturze 50—120°C.

Do otrzymanego w ten sposób roztworu można dodawać inicjatora rodnika, na przykład związku nadtlenkowego, takiego jak nadtlenek benzoilu, nadtlenek p-chlorobenzoilu, w ilości 0,05 — 1% wagowych. Przez ogrzewanie roztworu do temperatury 50 — 120°C następuje polimeryzacja z tworzeniem łańcuchów polistyrenowych, wszczepionych w wiązania winylowe, zastosowanego polimeru. Można prowadzić polimeryzację także w zawieszinie lub w emulsji. Czas polimeryzacji może się zmienić od 5 do 100 godzin, w zależności od temperatury, ilości dodanego nadtlenku i pożądanego ciężaru cząsteczkowego. Polimeryzację styrenu można zapoczątkować również za pomocą inicjatorów innego typu, niż inicjatory wyżej wskazane.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku, w przeciwieństwie do znanych dotychczas tego typu produktów o dużej wytrzymałości na uderzenie, jest przeświecający, a gdy odlewa się go w formach na warstewki o grubości paru milimetrów jest prawie przezroczysty. Jest on doskonale termoplastyczny i może być wskutek tego obrabiany jak polistyren.

W przypadku polimeryzacji blokowej otrzymany produkt stanowi ściśłą, bardzo twardą i przeświecającą masę, która może być poddawana obróbce i posiada dużą wytrzymałość na uderzenie.

Właściwości wysokiej elastyczności są skutkiem kopolimeryzacji lub wszczepiania, a nie uplastycznienia w wyniku zmieszania polimeru z polistyrenem. Rzeczywiście nie uzyskuje się ich przez zmieszanie polistyrenu z polimerem dwuolefin, lecz tylko wtedy, gdy styren polimeryzuje się w obecności polimeru dwuolefiny o łańcuchu typu 1, 2 lub 3, 4.

Zdolność do reagowania bocznych grup winylowych jest wyższa od zdolności do reagowania

wewnętrznych wiązań podwójnych łańcucha głównego i ich regularne powtarzanie się w polimerach dwuolefin, typu zasadniczo 1, 2 lub 3, 4, umożliwia otrzymywanie lepszych wiązań między łańcuchami polimeru dwuolefin i łańcuchami polistyrenu, niż gdy stosuje się gumy styrenowo - butadienowe lub kopolimery butadienu z innymi monomerami, gdyż długie części łańcuchów polimeru dwuolefin są powiązane z polistyrenem wzdłuż całej ich długości.

To wyjaśnia dlaczego małe ilości polimerów dwuolefin (4 — 6%) są w tym przypadku wystarczające do otrzymywania znacznego wzrostu elastyczności.

Jeśli polimeryzację prowadzi się w obecności inicjatorów rodnika, w umiarkowanej temperaturze (poniżej 100°C) stwierdzono, że mimo wysokiej zdolności do reagowania grup winylowych nie tworzą się wiązania poprzeczne w rozmiarze takim, aby produkt był trudny do obróbki.

Niżej przytoczone przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 4 g bezpostaciowego niekryształizującego polibutadienu o łańcuchu typu 1, 2 i lepkości właściwej 1,41 rozpuszcza się w 98 g styrenu. Do otrzymanego roztworu dodaje się nadtlenku p-chlorobenzoilu w ilości odpowiadającej 0,4% wagowym mieszaniny. Mieszaninę polimeryzuje się bez rozpuszczalnika, utrzymując ją w temperaturze 80°C przez 22 godziny. Produkt ma postać jasnej, przeświecającej masy, którą można łatwo obrabiać znanymi sposobami, stosowanymi do polistyrenu. Warstewki o grubości 3 mm, otrzymywane przez kształtowanie, są dostatecznie przezroczyste, aby można było czytać druk umieszczony pod 40 kg/cm². Oznaczono ją w tym i następnych przykładach na nie ponacinanych próbkach o wymiarach 2,5 x 12,7 x 125 mm, ostrym wahadłem (oznaczanie na próbkach normalnego polistyrenu w tych samych warunkach daje wartość wytrzymałości na uderzenie około 10 kg/cm²). Produkt wykazuje twardość według Rockwell'a (skala L) = 80.

Jeśli styren polimeryzuje się w obecności tego samego polibutadienu, lecz bez inicjatorów polimeryzacji, wyniki są niezadowalające, jak to wykazują następujące próby:

a) 4 g tego samego polibutadienu, jak opisano poprzednio, rozpuszcza się w 98 g styrenu. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 80°C przez 48 godzin. Polimeryzacja styrenu zachodzi tylko częściowo i otrzymuje się produkt, jako

lepką masę, nie przedstawiającą praktycznego zastosowania.

b) 4 g tego samego polibutadienu rozpuszcza się w 96 g styrenu. Mieszaninę polimeryzuje się przez 24 godziny w temperaturze 120°C. Otrzymany produkt jest białą nieprzezroczystą masą, a twardość według Rockwell'a (skala L) = 50. Jego wytrzymałość na uderzenie wynosi 13 kg cm/cm².

Przykład II. 4 g polibutadienu o łańcuchu typu 1, 2 krystalicznego w około 40%-ach, jak oznaczono promieniami X, składającego się z mieszaniny polimerów izotaktycznych i syndiotaktycznych (około 50:50) i wykazującego lepkość właściwą 1,9 (oznaczoną w toluenie w temperaturze 30°C), rozpuszcza się w 96 g styrenu. Do roztworu dodaje się nadtlenu p-chlorobenzoilu, w ilości odpowiadającej 0,4% wagowym mieszaniny. Mieszaninę polimeryzuje się w temperaturze 80°C przez 48 godzin. Otrzymany produkt stanowi jasną przeświecającą masę. Wykazuje on wytrzymałość na uderzenie 40 kg cm/cm².

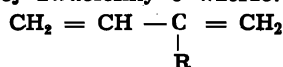
Przykład III. w 94 g styrenu rozpuszcza się 6 g poliizoprenu, o łańcuchu typu 3, 4, stanowiącego frakcję dającą się ekstrahować eterem z produktu polimeryzacji izoprenu, otrzymanego przez polimeryzację izoprenu w obecności katalizatora otrzymanego przez doprowadzenie do reakcji alkiloglinu z acetyloacetonianem tytanu w temperaturze 25°C, i posiadającą lepkość właściwą 1, 7, jak oznaczono w toluenie w temperaturze 30°C. Do roztworu dodaje się nadtlenu p-chlorobenzoilu, w ilości odpowiadającej 0,4% wagowym mieszaniny. Mieszaninę polimeryzuje się w temperaturze 80°C w ciągu 48 godzin. Otrzymany produkt stanowi przeświecającą masę, dającą się doskonale obrabiać. Warstewki o grubości 2—3 mm, otrzymane przez kształtowanie, są doskonale przezroczyste. Produkt posiada wytrzymałość na uderzenie 40 kg cm/cm² i twardość = 64 (skala L) według Rockwell'a.

Przykład IV. 7 g poliizopropenu, stosowanego w przykładzie III, rozpuszcza się w 93 g styrenu. Do roztworu dodaje się nadtlenu

p-chlorobenzoilu, w ilości odpowiadającej 0,4% wagowym mieszaniny. Mieszaninę polimeryzuje się w temperaturze 80°C przez 48 godzin. Otrzymany produkt stanowi przeświecającą masę, doskonale nadającą się do obróbki. Posiada on wytrzymałość na uderzenie wyższą niż 100 kg cm/cm² i twardość 56 (skala L) według Rockwell'a.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów styrenu o wysokiej wytrzymałości na uderzenie, znamienny tym, że prowadzi się polimeryzację styrenu lub jego pochodnej, podstawionej w pierścieniu, w obecności liniowego, wysokocząsteczkowego polimeru, o łańcuchu zasadniczo typu 1, 2 lub 3, 4 otrzymanego ze sprzężonej dwuolefiny o wzorze:



w którym R oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, oraz w obecności inicjatora rodnika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności butadienu, o łańcuchu zasadniczo typu 1, 2.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności polimeru izoprenu, o łańcuchu zasadniczo typu 1, 2.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że rozpuszcza się 1 — 20% wagowych polimeru w styrenie lub jego pochodnej podstawionej w pierścieniu, po czym polimeryzację prowadzi się w temperaturze 50—120°C.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako inicjator stosuje się nadtlenek taki, jak nadtlenek benzoilu lub nadtlenek p-chlorobenzoilu.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy