



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212792
(11) (B2)

(51) Int Cl.³
C 08 F 255/04

(22) Přihlášeno 19 04 77
(21) (PV 2601-77)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 04 76
(22543 A/76) Itálie
(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 08 84

(72)
Autor vynálezu ARRIGHETTI SERGIO, MILÁN, BRANCACCIO ALDO, CREMONA, CESCA
SEBASTIANO, GIULIANI GIAMPAOLO, SAN DONATO MILANESE (Itálie)
(73)
Majitel patentu ANIC S.p.A., PALERMO (Itálie)

(54) Termoplastický materiál a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká způsobu výroby nových termoplastických materiálů, které mají vysokou odolnost vůči stárnutí a které obsahují úplně nasycený elastomerní substrát.

Termoplastické materiály podle vynálezu se skládají z pryskyřice, která se získá polymerací jednoho nebo více monomerů uvedených dále a z elastomerního polymeru spojeného roubováním s pryskyřicemi získanými polymerací stejných monomerů. Materiály podle vynálezu se získají polymerací dále uvedených monomerů a jejich současným roubováním na elastomerní substrát v přítomnosti vhodných radikálových iniciátorů.

Je známo, že termoplastické materiály, které jsou běžně k dostání na trhu, se získávají roubovanou polymerací monomerů nebo směsí dvou nebo více monomerů na polybutadien nebo polyisopren. Tyto materiály mají nevýhodu v tom, že působením vzduchu a slunečního světla křehnou.

Typickým příkladem takových pryskyřic, které rychle křehnou působením povětrnostních podmínek jsou tzv. ABS-pryskyřice, které se vyrábějí polymerací, prováděnou různými způsoby, za použití směsi styrenu a akrylonitrilu v přítomnosti polybutadienu. Při polymeraci se část vzniklé styren-akry-

2

lonitrilové pryskyřice naroubuje na polybutadien.

Jako další příklad termoplastických materiálů tohoto typu, které se snadno poškozuji vnějšími vlivy, jsou tzv. MBS-pryskyřice, které se získávají polymerací styrenu a methylmethakrylátu v přítomnosti polybutadienu. Přitom se část styren-methylmethakrylátové pryskyřice naroubuje na polybutadien.

Je známo, že proces stárnutí lze zpomalit tak, že se jako elastomerní fáze použije kaučuků s nižším obsahem nenasyčených vazeb (tzv. EPDM-pryskyřice, brit. patenty číslo 1 103 438 a 1 067 810).

V konkrétním případě rázuvedorných pryskyřic se postupuje tak, že se styren a akrylonitril naroubuje na takový elastomer za použití různých technik a postupů, jako je emulzní, suspenzní, roztoková polymerace apod. (patenty USA č. 3 538 192 a 3 538 193).

Dalším zlepšením odolnosti rázuvedorných pryskyřic proti stárnutí bylo použití elastomerní matrice tvořené speciální třídou kaučovitých terpolymerů na bázi ethylenu, propylenu a polyenu obsahujícího systém konjugovaných dvojných vazeb.

Použití těchto terpolymerů (EPTM), které umožňuje dosažení vysoké účinnosti roubování v přítomnosti extrémně nízké koncent-

trance termomonomeru v kaučuku, je chráněno v čs. patentu č. 186 791 z 30. 10. 1974.

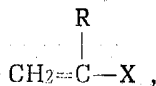
Pomocí těchto terpolymerů (EPTM) se vyrábí termoplastické materiály, které mají velmi vysokou rázuvzdornost a mají rovněž vyšší odolnost vůči stárnutí, než jakékoli podobné materiály vyrobené z jiných elastomerů než je EPTM.

Až dosud však není znám žádný postup, s výjimkou postupů prováděných za značně drastických podmínek, používající jako substrátu pro roubování zcela nasycené látky. Je totiž známo, že nasycené řetězce jsou vysoce inertiální vůči reakci s radikálovými iniciátory.

Nyní se v souvislosti s vynálezem zjistilo, že lze snadno a lacino vytvářet radikály, ve zcela nasycených kaučucích, přičemž takto vzniklých makroradikálů lze využít k naroubování monomerů.

Způsobem podle vynálezu se získají termoplastické materiály, které kromě pryskyřice vzniklé polymerací alkenylaromatických a/nebo akrylických a/nebo vinylických monomerů obsahují rozvětvený kopolymer, jehož hlavní řetězec má nasycený elastomerní charakter, zatímco řetězec, který tvoří postranní větve, mají plastický charakter.

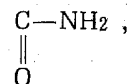
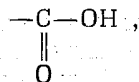
Předmětem vynálezu je způsob výroby termoplastického materiálu, vyznačený tím, že se v uhlovodíkovém rozpouštědle rozpustí nasycená elastomerní fáze zvolená ze skupiny zahrnující kopolymery ethyleny a propyleny, kopolymery ethyleny a vinylacetátu a polyisobutylenu a monomer ze skupiny zahrnující alkenylaromatické monomery, akrylové monomery obecného vzorce



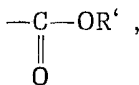
kde

R představuje vodík nebo alkylskupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, a

X představuje skupinu vzorce



nebo



kde

R' představuje alkylskupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, vinylové monomery obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu



maleinanhydrid, imidické deriváty maleinanhydridu, nasycené monomery obsahující epoxyskupinu a jejich směsi a uvedené monomery se zpolymerují a naroubují na nasycenou elastomerní fázi v přítomnosti radikálového iniciátoru.

Přítomnost nasyceného kaučuku s bočními řetězci o stejném složení, jako má nenaroubovaná pryskyřice, usnadňuje rovnoměrnou dispergaci kaučuku v pryskyřičné matrici a umožňuje překonat diskontinuitu, ke které by jinak došlo na rozhraní mezi povrchem kaučukové fáze a povrchem pryskyřičné fáze. V důsledku toho má materiál značně lepší fyzikální vlastnosti, které se nemění po velmi dlouhou dobu ve srovnání s podobnými materiály vyrobenými za použití nenasycených kaučuků, které ztrácejí své původní vlastnosti v důsledku stárnutí způsobeného povětrnostními vlivy.

Způsobem podle vynálezu, který je popsán dále, lze syntetizovat termoplastické materiály, které obsahují úplně nasycené elastomerní polymery, na nichž jsou naroubovány pryskyřice. Při způsobu podle vynálezu se používá speciálního postupu roubování za použití speciálních radikálových iniciátorů, které jsou schopny iniciovat roubovanou polymeraci za vzniku tuhých řetězců naroubovaných na elastomerní matrici.

Způsob podle vynálezu se provádí v roztoku, přičemž jak elastomerní fáze, tak vinylové a/nebo akrylové a/nebo vinylaromatické monomery apod. se předem rozpustí v rozpouštědlovém prostředí. Reakce se provádí po přidání radikálového iniciátoru a zahřátí v homogenní fázi. Přítomnost rozpouštědla zajišťuje jednotnější reakční podmínky, poněvadž zabráňuje místnímu přehřívání, ke kterému by mohlo dojít například při polymeraci v bloku. Přítomnost rozpouštědla má za následek pravidelnější distribuci řetězců naroubované pryskyřice v kaučuku ve srovnání s distribucí, které by bylo možno dosáhnout jinými způsoby, poněvadž nedochází k místním koncentračním gradientům různých reakčních složek.

Tímto postupem lze rovněž při roubování zvýšit na maximum reaktivitu nasycené elastomerní fáze při roubovací reakci, čímž se potlačí homopolymerace a kopolymerace samotných monomerů. Toho lze dosáhnout tak, že se pracuje při extrémně nízké koncentraci monomerů ve srovnání s koncentrací nasyceného kaučuku sloužícího jako substrát pro roubování.

Přítomnost rozpouštědla umožňuje též míchat viskózní reakční hmotu i při velmi nízkých koncentracích monomerů. Tím se zabrání, jak již bylo uvedeno shora, lokálnímu vzrůstu teploty, ke kterému by jinak mohlo dojít například v místech styku smě-

si se stěnami reaktoru nebo, což by bylo nejhorší, přímo v reakční směsi v důsledku vývoje takového množství tepla, které by nebylo možno, vzhledem k velmi vysoké viskozitě prostředí odvést.

Rozpouštědlo má tedy rovněž úlohu termostatického činidla, regulujícího teplotu, přičemž teplotu pak lze udržovat konstantní v požadovaném rozsahu ve všech místech reakčního prostoru.

Za podmínek uvedených shora lze maximálně využít velmi nízké reaktivity nasyceného polymerního substrátu za vzniku termoplastických materiálů s vyhovujícími fyzikálními vlastnostmi. Je-li totiž koncentrace přítomných monomerů velmi nízká, nasycený polymerní substrát reaguje více s radikálovými iniciátory a produkt jejich reakce pak iniciuje roubovanou polymeraci monomerů.

Rozhodující úlohu při provádění roubované polymerace mají takové parametry, jako je reakční doba, reakční teplota a poměr koncentrací monomerů k nasycenému kaučuku. Jednotlivé parametry lze měnit vhodným způsobem tak, aby se získaly termoplastické materiály s požadovanými vlastnostmi.

Variací shora uvedených reakčních parametrů a druhu monomerů je možno získat poměrně široký rozsah termoplastických produktů, které se vzájemně liší jak druhem pryskyřice, tak svými fyzikálními vlastnostmi. Jako příklady těchto produktů lze uvést dobře známé rázuvzdorné pryskyřice a lepidla, nátěrové hmoty se zlepšenou adhezí k substrátu aj.

Jak již bylo uvedeno, reakce se provádí v roztoku elastomerního materiálu v organickém rozpouštědle nebo směsi dvou nebo více organických rozpouštědel v přítomnosti velmi malého množství monomerů ve srovnání s množstvím kaučuku. Obvykle se reakce zahajuje při hmotnostním poměru monomerů ke kaučuku nižším než 1, přednostně nižším než 0,5.

Roubování se zahájí přidávkou radikálového katalyzátoru a zahřátím na teplotu zvolenou pro syntézu požadovaného materiálu.

Jak reakce pokračuje, část monomerů se naroubuje na substrát a část zpolymeruje na homo- a kopolymery. Zreagované monomery se kontinuálně doplňují přidáváním čerstvých monomerů do reakční směsi v takovém množství, aby se udržel stále hmotnostní poměr monomerů ke kaučuku na nízké hodnotě.

S pokračující roubovanou polymerací monomerů se stává reakční hmota stále viskóznější, takže je nutno s postupujícím časem přidávat k reakční hmotě stále větší objem rozpouštědla.

Okolnost, že se používá polymerace v roztoku, činí postup vysoce přizpůsobitelným jak různým podmínkám reakce, tak různým přidávaným rozpouštědlům a monomerům, které lze měnit s postupující reakční dobou.

Když se pracuje za poměrně vysoké teploty, stoupá reaktivita nasyceného kaučuku vůči katalyzátoru a tedy i vůči roubovaným monomerům. Rovněž stoupá rychlost konverze na pryskyřici. V tomto případě se mohou podíly monomerů, které se postupně přidávají k reakční hmotě, zvětšit a doba, jak mezi jednotlivými přídávky monomerů, tak celková reakční doba se může zkrátit.

Při práci za poměrně vysoké teploty se rovněž snižuje viskozita reakčního prostředí, takže lze snížit jak počáteční množství rozpouštědla, tak množství rozpouštědla dodávané během reakce. Snížení celkového množství rozpouštědla umožněné prováděním reakce při poměrně vysoké teplotě částečně vyvažuje zvýšení přenosových reakcí s tímto rozpouštědlem způsobené teplotou. Proto v tomto případě při zvýšení reakční teploty nedochází k nežádoucímu snížení molekulové hmotnosti takto vyrobených termoplastických materiálů, které by mělo za následek zhoršení jejich fyzikálních vlastností.

Má-li se naproti tomu vyrobit materiál s poměrně nízkou molekulovou hmotností, postačí zvýšit teplotu a/nebo množství rozpouštědla a přizpůsobit koncentrace použitých monomerů.

Poměrně vysoká teplota je potřebná například při syntéze určitých typů modifikovaných pryskyřic, vhodných po rozpuštění v určitých rozpouštědlech jako ochranné nátěry s vysokou adhezí.

Při práci za poměrně nízkých teplot v případě, že se mají získat materiály s vysokou molekulovou hmotností, je třeba mít na paměti, že reaktivita polymerního substrátu vůči katalyzátoru a vůči monomerům je nižší, takže je nutno, aby se využilo této reaktivity v maximálním rozsahu, snížit dále poměr monomer/kaučuk a rovněž množství postupně přidávaných monomerů. Rovněž je nutno z důvodů uvedených shora (dobrá výměna tepla, míchání reakční hmoty, zabránění místním rozdílům teploty a jiných parametrů) zvýšit množství dávkovaného rozpouštědla.

Předcházející úvahy ukazují, že způsob vedení syntézní reakce v požadovaném směru je natolik pružný, že umožňuje vyrábět nesmírně široký rozsah různých termoplastických materiálů.

Jako rozpouštědel se při syntéze termoplastických materiálů modifikovaných roubováním na nasycené polymery podle vynálezu používá kapalných uhlovodíků buď samotných, nebo ve vzájemných směsích, které nejsou reaktivní vůči monomerům zavedeným do reakční směsi.

Tyto uhlovodíky mohou být buď alifatické, a to jak lineární, tak cyklické, nebo též aromatické nebo naftenické. Mohou mít rovněž charakter směsi, jako v případě alkylaromatických uhlovodíků, nebo alkyl- nebo arylnaftenických uhlovodíků.

Jako rozpouštědel, která se obzvláště ho-

dí pro syntézu rázuvzdorných pryskyřic, lze kromě toho použít všech obchodně dostupných uhlovodíkových směsí, jako jsou petrol-ethery, minerální oleje, směsi aromatických uhlovodíků označované jako xylenová rozpouštědla, jakož i směsi, které se prodávají pod názvem těžký benzin.

Dále se může používat rozpouštědel polárního typu, jako jsou alifatické ketony a cykloalifatické ketony, například methylpropylketon, cyklohexanon a rovněž rozpouštědel směsného charakteru, jako je aceto-fenon, etherů, esterů a halogenovaných uhlovodíků, jako je dichlorethan, chlorbenzen a rovněž směsí rozpouštědel, ve kterých má část rozpouštědel polární charakter a část nepolární charakter.

Jako monomery, kterých lze používat samotných nebo ve vzájemných směsích při výrobě termoplastických materiálů modifikovaných naroubováním na nasycené polymery lze uvést alkenylaromatické monomery, jako je styren, α -methylstyren, α -alkylstyren, chlorstyren a obecně substituované styreny, vinylnaftalen a substituované vinyl-naftaleny; akrylové monomery definované shora a vinylové monomery definované shora.

Těchto monomerů se může používat ve vhodných směsích a mohou se všechny současně kopolymerovat s elastomerní fází. Může se používat nejen samotných monomerů spadajících do těchto skupin, nýbrž i jejich směsí buď vzájemných, nebo směsí s jinými monomery zlepšujícími vlastnosti takto vyrobených pryskyřic, jako směsí s maleinhydridem nebo jeho imidovými deriváty popsanými v čs. patentu č. 196 322 z 20. listopadu 1976 nebo též směsí s nenasyčenými monomery obsahujícími epoxyskupinu, například směsí s allylglycidyletherem, glycidylakrylátem a glycidylmethakrylátem.

Elastomerní materiál použitý pro syntézu termoplastických materiálů, které jsou předmětem vynálezu, je tvořen nasyceným kaučukovitým polymerem, na který lze naroubovat shora uvedeně monomery, zvoleným ze skupiny zahrnující ethylen-propylenové kopolymery, ethylen-vinylacetátové kopolymery a polyisobutylene.

Rovněž se může použít směsí dvou nebo více shora uvedených elastomerních materiálů.

Jako katalyzátorů se podle předloženého vynálezu obecně používá všech sloučenin rozpustných v organických rozpouštědlech, které jsou schopny poskytovat volné radikály. Typickými příklady těchto katalyzátorů jsou

dialkylperoxydy, jako je di-terc.butylperoxid a dikumylperoxid aj.,

diacylperoxydy, jako je lauroylperoxid, benzoylperoxid, diacetylperoxid aj.,

peroxoestery, jako je terc.butylperoxobenzoát, terc.butylperoxopivalát, terc.butylperoxooktoát aj.,

peracetaly, jako je 2,2-bis-(terc.butylperoxy)-butadien aj.

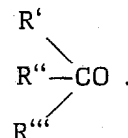
Pokud se týče použití těchto katalyzátorů, byly v souvislosti s vynálezem stanoveny kinetické konstanty adice na dvojné vazby, extrakce vodíků v allylové poloze vůči dvojným vazbám a extrakce atomů vodíku z nasycených uhlovodíkových řetězců pro široký rozsah iniciátorů poskytujících volné radikály.

Z těchto hodnot lze usuzovat na chování radikálů pocházejících z iniciátoru při konkurenčních reakcích s polymerem a s monomery. Zjistilo se zejména, že se dosáhne v řetězcích polymeru vyšší koncentrace radikálů, jestliže jsou indukujícími radikály iniciátory radikály vzorce $(CH_3)_3CO$.

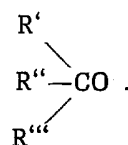
Radikály vzorce $(CH_3)_3CO$ mají velmi vysokou afinitu k extrakci atomů vodíku, zatímco v poměru k jiným radikálovým iniciátorům mají nižší tendenci k adici na dvojnou vazbu. Tyto vlastnosti zvyšují reaktivitu polymeru za současného snížení reaktivity monomeru. Monomery reagují totiž prakticky výhradně adicí.

Konkurence mezi monomery a polymery o radikály z iniciátoru je rozhodujícím faktorem pro získání vysokých výtěžků naroubovaného polymeru v poměru k tvorbě volné pryskyřice (pod pojmem „volná pryskyřice“ se rozumí pryskyřice vzniklá homo- nebo kopolymerací monomerů a která není naroubována na elastomerní matici).

Výpočty na tomto základě ukazují, že výtěžek naroubovaného polymeru je rozhodně vyšší u reakcí iniciovaných radikály typu $(CH_3)_3CO$ a obecně terciárními alkoxyradikály obecného vzorce



Při syntéze termoplastických materiálů za použití katalyzátorů schopných uvolnit radikály shora uvedeného obecného vzorce a zcela nasyceného elastomeru se získají produkty, které mají podstatně zlepšené technologické vlastnosti ve srovnání s analogickými materiály vyrobenými za stejných experimentálních podmínek s tím rozdílem, že jako iniciátoru bylo použito peroxidů, které při rozložení teplem nejsou schopny poskytovat radikály obecného vzorce



V případě rázuvzdorných pryskyřic na bázi kopolymeru styrenu a akrylonitrilu částečně naroubovaného na ethylen-propylenový kopolymer, vyrobených v roztoku shora uvedeným postupem, při kterém se monomery a rozpouštědlo přidávají do reakční směsi postupně, se získají pryskyřice, jejichž hodnota rázové houževnatosti Izod a stupeň naroubování jsou o 20 % vyšší, když se použije jako iniciujících radikálů, radikálů vzorce $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$, ve srovnání s těmiž hodnotami rázuvzdorných pryskyřic vyrobených za použití iniciujících radikálů vzniklých rozpadem benzoylperoxidu. Tato skutečnost je zřejmá z dále uvedených příkladů.

Hodně iniciátorů poskytujících volné radikály se rozpadá při teplotách, které jsou příliš vysoké vzhledem k teplotě potřebné pro syntézu materiálu s určitými fyzikálními vlastnostmi, jako jsou určité druhy modifikovaných pryskyřic, používané například jako rázuvzdorné materiály.

V takových případech se reakční teplota může udržovat na poměrně nízké hodnotě ve srovnání s teplotou, které je zapotřebí pro zajištění vhodné rychlosti rozpadu radikálových iniciátorů tím, že se přidávají malá množství urychlovačů rozpadu. Urychlovače se přidávají v takovém množství, aby se dosáhlo požadované koncentrace radikálů.

Jako urychlovačů lze používat při syntézách reakcí vedoucích ke vzniku rázuvzdorných pryskyřic způsobem podle vynálezu například terciárních aminů nebo jiných organických redukčních sloučenin, jako je benzoin nebo obecněji α -ketoly nebo jiných redukčních látek, které mají smíšený anorganicko-organický charakter, za předpokladu, že jsou rozpustné v reakčním prostředí, jako například kyseliny benzen-sulfonové. Obecně se může použít všech takových redukčních látek, které jsou schopny urychlovat rozpad peroxidu chemickým mechanismem, podobným redox reakcím.

Rychlost rozpadu iniciátorů na radikály lze rovněž zvýšit přítomností malých množství solí těžkých kovů o nízkém mocenství kovu, které jsou rozpustné v reakčním prostředí, jako jsou například organické soli dvojmocného železa nebo trojmocného vanadu.

Vznik těchto radikálů lze urychlovat tím, že se jako iniciačního systému použije redox-systému, který kromě peroxidu a organického redukčního činidla (aminu, ketolu apod.) obsahuje jako aktivní složku se synergickým účinkem malé množství organických solí těžkých kovů, jako například shora uvedených solí.

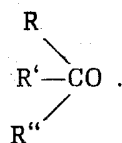
Když se má reakční teplota udržet na velmi nízké hodnotě, která je přitom zcela konstantní, může se pro urychlení rozkladu radikálových iniciátorů použít ultrafialového záření, které rozklad iniciátorů, jak je známo, ze syntézy pryskyřic, urychluje nezávisle na teplotě.

Aby byly výhody postupu syntézy pryskyřic popsané v těchto podlohách plně zřejmé, je provedeno srovnání mezi rázuvzdornými pryskyřicemi na bázi styrenu a akrylonitrilu, částečně naroubovaných na EPM (nasycený kaučuk na bázi ethylenu a propylenu) vyrobenými jednak v prvním případě běžným postupem v suspenzi bez použití rozpouštědla a jednak v dalších případech postupy, při kterých se kaučuk, který má být rozbován, používá ve formě roztoku v rozpouštědlovém prostředí. Pro srovnání bylo použito právě postupu v suspenzi bez rozpouštědla, poněvadž je dobře známo, jak je obtížné získat stabilní emulze elastomerů na bázi ethylenu a propylenu.

Z těchto prvních příkladů je jasné zřejmé, že nejlepších kombinací vlastností se dosáhne za použití postupu v roztoku. Přítomnost rozpouštědlového prostředí totiž zajišťuje mírnější reakční podmínky, poněvadž jednak zabraňuje vzniku místního přehřívání a jednak pravidelnější distribuci řetězců naroubované pryskyřice na kaučuku a distribuce molekulových hmotností v důsledku toho, že nedochází ke vzniku žádných místních rozdílů v koncentracích různých reakčních činidel a v důsledku toho, že difúze monomerů v homogenní fázi nenaráží na žádné překážky, na rozdíl od postupu v heterogenní fázi.

Třetí a čtvrtý příklad ukazuje výhody, kterých se dosahuje tím, že je postup v roztoku mnohostranný a umožňuje široký výběr pokud se týče postupu syntézy, jako je například volba koncentrací různých reakčních činidel v každém časovém okamžiku reakce postupným přidáváním monomerů, katalyzátoru a rozpouštědlového prostředí.

Pátý příklad konečně ukazuje lepší reaktivitu katalyzátorů, které jsou schopny tepelným rozkladem nebo jakkoli jinak vyvolaným rozkladem, například ozařováním ultrafialovým zářením, redox reakcemi apod., uvolnit radikály typu



Větší reaktivita takových iniciátorů má za následek zvýšení počtu řetězců pryskyřice naroubovaných na elastomer a tedy i zlepšení technologických vlastností takto vyrobených pryskyřic.

Příklad 1

Do tříhrdlé püllitrové baňky vybavené kuřičkovým kondenzátorem, míchadlem a teploměrem se předloží v dusíkové atmosféře 20 g nasyceného kopolymeru na bázi ethylenu a propylenu, který má následující vlastnosti

ethylen = 65 hmot. % $[\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ\text{C}} = 1,7 \text{ dl/g}$,

Ke směsi se přidá 120 ml styrenu a směs se míchá při teplotě místnosti, až veškerá hmota přejde do roztoku. Teplota se zvýší na 85 °C a přidá se 1 g benzoylperoxidu.

Během 10 minut se za intenzivního míchání přikape směs sestávající z 30 ml akrylonitrilu a 10 ml styrenu. Po dvou dalších minutách se směs ochladí na teplotu místnosti a částečně zpolymerovaná reakční hmota se převede do 1litrového autoklávu, do kterého se rovněž přidá roztok 1 g polyvinylacetátu ve 250 ml destilované vody a 0,5 g benzoylperoxidu. Reakce se nechá probíhat 6 hodin při 100 °C za intenzivního míchání. Reakční produkt se vlije do 3 litrů isopropylalkoholu, přefiltruje a vysuší za vakua při teplotě místnosti. Získá se 161 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Získá se tak pryskyřice, která má poměrně vysokou viskozitu ($[\eta]^{\text{MEK}} = 0,94$), nízký stupeň roubování a špatnou rázuvzdornost. Nízká hodnota stupně roubování je důsledkem silné konkurence mezi reakcí spočívající v adici radikálů iniciátoru na vinylové monomery, které jsou přítomny ve vysoké koncentraci (reakce ve hmotě) a reakcí spočívající v napadení elastomerního substrátu, který má být roubován radikály iniciátoru.

Příklad 2

Do dvoulitrového reaktoru se pod dusíkovou atmosférou předloží 20 g nasyceného kopolymeru na bázi ethyleny a propyleny, který má tyto vlastnosti

ethylen 66 hmot. %

$[\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ\text{C}} = 1,92 \text{ dl/g}$

Přidá se 450 ml petroletheru a směs se míchá při teplotě tak dlouho, až polymer přejde do roztoku. K roztoku polymeru se pak přidá 1,2 g benzoylperoxidu, 116 g styrenu a směs se nechá 8 hodin reagovat při 90 °C pod atmosférou dusíku. Reakční produkt se srazí 3 litry isopropylalkoholu, odfiltruje se a vysuší za vakua při teplotě místnosti. Získá se 156 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Jak je zřejmé, stupeň roubování je nízký, i když rázuvzdornost je trochu lepší. Zlepšení rázuvzdornosti lze zřejmě vysvětlit lepší dispergací kaučuku ve sklovité hmotě, rovnoměrnější distribucí řetězců naroubované pryskyřice v kaučuku a užší distribucí molekulových hmotností pryskyřice, jichž se dosáhne postupem v roztoku. Uvedeným postupem se získá pryskyřice, která, i když má dost nízkou rázuvzdornost, má obecně lepší kombinaci fyzikálních vlastností, než má pryskyřice podle příkladu 1.

Příklad 3

Do dvoulitrového reaktoru vybaveného míchadlem se předloží pod dusíkovou atmosférou 20 g nasyceného kopolymeru na bázi ethyleny a propyleny, který má tyto vlastnosti

obsah ethyleny 65 hmot. %,

$[\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ\text{C}} = 1,88 \text{ dl/g}$.

Přidá se 70 ml petroletheru a směs se míchá při teplotě místnosti tak dlouho, až polymer přejde do roztoku. Hmota se zahřeje na 85 °C, přidá se 1,0 g benzoylperoxidu a pak se dávkovacím čerpadlem během 1 1/2 hodiny přidává roztok 63 ml styrenu a 25 ml akrylonitrilu v 75 ml petroletheru. Hmota se za míchání během dalších 30 minut zahřeje na 85 °C a pak se přidá stejným dávkovacím čerpadlem během 3 hodin roztok 63 ml styrenu, 25 ml akrylonitrilu a 0,4 g benzoylperoxidu ve 100 ml petroletheru. Po skončení přidávání se směs dalších 5 hodin zahřívá na 85 °C. V šesté a sedmé hodině od začátku reakce se k reakční směsi přidá 50 ml petroletheru. Reakční produkt se srazí 3 litry isopropylalkoholu a vysuší za vakua při teplotě místnosti. Získá se 163 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Stupeň roubování a v důsledku toho i rázuvzdornost materiálu se značně zlepší oproti pryskyřici z předcházejícího příkladu, což ukazuje, že použité pracovní podmínky tím, že umožňují pracovat za regulovatelné koncentrace monomerů a ostatních reakčních činidel upřednostňující radikalizaci nasyceného elastomerní fáze radikály iniciátoru oproti reakci stejných radikálů s vinylovými monomery. Zlepšený stupeň roubování elastomerní fáze ve spojení s rovnoměrnější distribucí řetězců naroubované pryskyřice v elastomeru udělují materiálu kombinaci fyzikálních vlastností, která je srovnatelná s kombinací vlastností obchodně dostupných ABS pryskyřic vyrobených naroubováním stejných monomerů na polybutadien, přičemž však má získaný materiál ve srovnání s těmito ABS-pryskyřicemi mnohem lepší odolnost vůči stárnutí (viz tabulka 2).

Příklad 4

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladě 3, s tím rozdílem, že se použije 25 g nasyceného kopolymeru stejných vlastností, jako má polymer použitý v předcházejícím příkladě. Použije se stejných katalyzátorů, monomerů a rozpouštědla, jako v příkladě 3 a rovněž jejich množství jsou stejná. Získá se pryskyřice z předcházejícího příkladu. Z naměřených vlastností (tabulka 1) je zřejmé lepší rázuvzdornost ve srovnání s pryskyřicí z předcházejícího příkladu, která je důsledkem vyššího obsahu elastomeru. Tabulka 2 uvádí hodnotu odol-

nosti vůči stárnutí, která je jasně lepší než odolnost vůči stárnutí obchodně dostupných ABS-pryskyřic.

Příklad 5

Použije se stejného postupu jako v příkladě 3 a stejného množství nasyceného kopolymeru, jehož vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3. Na rozdíl od příkladu 3 se použije místo benzoylperoxidu 1,5 ml terc. butylperisonovanátu a pracuje se při teplotě 95 °C. Získá se 167 g pryskyřice, jejíž technologické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Z výsledků je zřejmá lepší reaktivita terc. butoxyradikálů, která se projevuje ve vyšším roubování a v lepší rázuvzdornosti.

Příklad 6

Do dvoulitrového reaktoru vybaveného míchadlem se předloží pod dusíkovou atmosférou 20 g nasyceného kopolymeru na bázi ethyleny a propyleny, který má tyto vlastnosti

$$61,5 \text{ hmot. \% } [\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ\text{C}} = 1,98 \text{ dl/g.}$$

Přidá se 70 ml směsi stejných objemů toluenu a heptanu a v míchání se pokračuje tak dlouho, až polymer přejde do roztoku. Přidá se 20 g směsi styrenu a akrylonitrilu v hmotnostním poměru 3:1, spolu s 1,3 g terc.butylperoktoátu. Směs se zahřeje na 90 °C a postupně se v několika dávkách během 6 hodin přidá 130 g stejné směsi styrenu a akrylonitrilu. Počínaje první hodinou se pomocí dalšího dávkovacího čerpadla během 5 hodin přidá 200 ml směsi toluenu a heptanu. Po skončení přidávání se směs zahřeje během 3 dalších hodin na 90° Celsia. Vysrážením v isopropanolu a vysušením se získá 152 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 7

Do čtyřhrdlé třílitrové baňky vybavené míchadlem, teploměrem a kuličkovým kondenzátorem se pod dusíkovou atmosférou předloží 30 g nasyceného kopolymeru ethyleny a propyleny, který má stejné vlastnosti, jako kopolymer použitý v příkladě 6, přidá se 300 ml směsi stejných objemů toluenu a heptanu a v míchání za teploty místnosti se pokračuje tak dlouho, až kopolymer přejde do roztoku. Přidá se 200 ml směsi styrenu a akrylonitrilu hmotově 3:1 a 1,5 g terc. butylperbenzoátu. Směs se zahřívá na 85 °C a přerušovaně ozařuje nízkotlakou křemennou ponořovací rtuťovou lampou o výkonu 200 W. Intervaly ozařování se volí tak, že se dosáhne 90 % konverze pryskyřice za 6 hodin. Po 6 hodinách se srážením do isopropanolu a vysušením získá 190 g látky, která má vlastnosti uvedené v tabulce 3.

Příklad 8

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladě 7 se stejnou frekvencí ozařování. Na rozdíl od postupu podle příkladu 7 se styren a akrylonitril dávkují po dobu 4 hodin a celková doba reakce se prodlouží na 8 hodin. Získá se 195 g látky, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 9

Do dvoulitrového reaktoru vybaveného míchadlem se předloží v dusíkové atmosféře 20 g nasyceného kopolymeru na bázi ethyleny a propyleny, který má tyto vlastnosti:

$$\text{obsah ethyleny } 61 \text{ \% hmot., } [\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ\text{C}} = 1,8 \text{ dl/g.}$$

Přidá se 70 ml petroletheru a směs se míchá při teplotě místnosti, až veškerý kopolymer přejde do roztoku. Pak se přidá 1,5 g terc. butylperbenzoátu a 0,3 g benzoínu. Směs se zahřeje na 85 °C a během 6 hodin se přidá 160 g směsi (hmotově 3:1) styrenu a akrylonitrilu. Počínaje druhou hodinou se v průběhu 6hodinového intervalu přidává 200 ml petroletheru. Celková reakční doba při 85 °C je 10 hodin. Sražením do isopropylalkoholu a vysušením za vakua se získá 142 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 10

Do dvoulitrového reaktoru vybaveného míchadlem se předloží v dusíkové atmosféře 20 g nasyceného kopolymeru na bázi ethyleny a propyleny, který má tyto vlastnosti:

$$\text{obsah ethyleny } 61 \text{ \% hmot., } [\eta]_{\text{toluen}}^{30^\circ\text{C}} = 2,03 \text{ dl/g.}$$

Přidá se 70 ml petroletheru a směs se míchá při teplotě místnosti, až veškerý kopolymer přejde do roztoku. Pak se přidá 1,5 g terc. butylperbenzoátu a 0,3 g benzoínu a kromě toho 0,05 g acetylacetonátu železitého. Směs se zahřeje na 85 °C a v průběhu 4 hodin se přidá 150 g methylmethakrylátu zředěného 200 ml petroletheru. Po skončení přidávání se směs dalších 6 hodin zahřívá na 85 °C. Vysrážením do isopropylalkoholu a vysušením za vakua se získá 154 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 11

Do čtyřhrdlé dvoulitrové baňky vybavené kuličkovým kondenzátorem, teploměrem a míchadlem se pod dusíkovou atmosférou předloží 15 g nasyceného kopolymeru ethy-

lenu a propylenu, který má následující vlastnosti:

obsah ethylenu = 61 hmot. %, $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{toluen}} = 2,01 \text{ dl/g}$

Přidá se 70 ml směsi 50 objemových dílů toluenu a 50 objemových dílů n-heptanu a směs se míchá při teplotě místnosti tak dlouho, až kopolymer úplně přejde do roztoku. Pak se k roztoku přidá 1,3 g terc. butylperoktoátu a směs se zahřeje na 90 °C. Během 4 hodin se přidá 156 ml směsi styrenu a akrylonitrilu v hmotnostním poměru 3:1 spolu s 15 g N-fenylmaleinimidu a 300 mililitrů směsi toluenu a heptanu. Po skončení přidávání se směs další 4 hodiny zahřívá na 90 °C. Vysrážením do isopropylalkoholu a vysušením za vakua se získá 170 g pryskyřice, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 12

Opakuje se příklad 11 za použití 70 ml směsi toluen-heptan hmotnostně 1:1 pro rozpouštění kopolymeru. Jako přídavného rozpouštědla, které se přidává v průběhu reakce se použije 200 ml směsi toluenu a ethylacetátu hmotnostně 1:1. Získá se 159 g látky, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 13

Do čtyřhrdlé dvoulitrové baňky vybavené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem se pod dusíkovou atmosférou přidá 15 g kopolymeru ethylenu a propylenu, který má tyto vlastnosti:

obsah ethylenu 61 hmot. % $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{toluen}} = 1,3 \text{ dl/g}$

Přidá se 70 ml toluenu a směs se za teploty místnosti míchá tak dlouho, až polymer přejde do roztoku. K roztoku se přidá 1,8 g terc.butylperoktoátu a směs se zahřeje na 95 °C. Během 4 hodin se přidá 120 ml methylakrylátu. Počínaje druhou hodinou se přidává během 4 hodin toluen (celkem 300 ml). Po skončení tohoto druhého přídavku se směs další 2 hodiny zahřívá na 95 °C. Po skončení reakce se směs ochladí na teplotu místnosti a zředí 3 litry toluenu. Získá se tak druh laku. Z tohoto laku se vyrobí máččením na několika vzorcích obchodně dostupných ABS-pryskyřic ochranná vrstva laku. Destičky z ABS-pryskyřic s vrstvou laku o tloušťce 30 μm se podrobí umělému stárnutí ve weatherometru. Výsledky zkoušek stárnutí jsou uvedeny v tabulce 4 v porovnání s výsledky dosaženými u jiných vzorků ABS-pryskyřic, jako vzorků opatřených filmem z polymethylmethakrylátu. Jak je zřejmé, čistě akrylický povlak chrání ABS-pryskyřici před žlutým zbravením, ale

současně způsobuje celkové zkrehnutí materiálu obzvláště odolného materiálu v případě namáhání povlečeného povlaku rázem. V případě, že ochranný film má podobný modul pružnosti, jako ABS-pryskyřice, jako je tomu v případě laku vyrobeného shora uvedeným způsobem, rázová houževnatost pryskyřice se změní jen málo a její průměrná hodnota během stárnutí zůstává vysoká.

Příklad 14

Do dvoulitrového reaktoru se pod dusíkovou atmosférou předloží 15 g kopolymeru ethylenu a vinylacetátu obsahujícího 80 hmot. % ethylenu (index toku 9 g/10 min.). Přidá se 70 ml toluenu a v míchání při teplotě místnosti se pokračuje tak dlouho, až všechny polymer přejde do roztoku. Přidá se 1,3 g benzoylperoxidu a hmota se zahřívá na 85 °C. Během 3 hodin se přidá 156 g styren akrylonitril ve hmotnostním poměru 3:1 spolu s 250 ml směsi heptan a toluen v objemovém poměru 3:1. Po skončení posledního přidávání se směs dalších 5 hodin zahřívá na 85 °C. Po vysrážení do isopropylalkoholu a vysušení za vakua při 50 °C se získá 152 g látky, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 15

Opakuje se postup podle příkladu 14 za použití 20 g polyisobutylenu o vnitřní viskozitě $[\eta]$ v cyklohexanu při 30 °C 1,9 dl/g. Získá se 151 g látky, jejíž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 16

Do čtyřhrdlé dvoulitrové baňky vybavené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem se pod dusíkovou atmosférou přidá 20 g kopolymeru ethylenu a propylenu, který má tyto vlastnosti:

obsah ethylenu 61 hmot. %, $[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{toluen}} = 1,8 \text{ dl/g}$

Přidá se 70 ml toluenu a směs se za teploty místnosti míchá tak dlouho, až polymer přejde do roztoku. K roztoku se přidá 1,5 g terc. butylperoktoátu a směs se zahřeje na 85 °C. Pomocí peristaltického čerpadla se v průběhu 5 hodin přidá roztok 150 g methylmethakrylátu ve 150 ml toluenu. Počínaje třetí hodinou se začíná pomocí druhého peristaltického čerpadla po dobu 4 hodin přidávat toluen (celkem 300 ml). Po skončení přidávání se směs ještě hodinu zahřívá na 85 °C. Sražením do ethanolu a vakuovým vysušením se získá 150 g látky s dobrou rázuvzdorností (vrubová houževnatost Izod 25 kg.cm/cm²), vysokou tuhostí (modul pružnosti 2,65 MPa) vysokým stupněm světlopropustnosti (% propustnosti pro světlo podle ASTM D-1003 90 %). Extrakcí volné

pryskyřice se získá 35 g produktu, což odpovídá stupni roubování 80 %. Dobrá světlopropustnost, kterou mají tyto materiály, je pravděpodobně způsobena těmito faktory:

1. speciální morfologií roubované elastomerní fáze, která je jemně dispergována v pryskyřičné matrici, a

2. malým rozdílem v indexu lomu jednak nasyceného kopolymery a jednak pryskyřičné matrice.

Měření vlastností reakčních produktů, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulkách, se provádí podle těchto norem:

1. Vrubová houževnatost Izod podle ASTM D-256.

2. Rázová houževnatost měřená za použití vzorku o rozměrech $12,7 \times 3,2$ mm. Rázem se namáhá širší strana vystavená stárnutí.

3. Modul pružnosti (E) podle ASTM D-790.

4. Rychlost toku index toku taveniny pod zatížením 10 kg) podle ASTM D-1238.

5. Číslo žlutosti podle ASTM D-1925.

Urychlená zkouška stárnutí za použití ultrafialového ozařování se provádí v zařízení Atlas DMC-n-Weather-o-meter s dvojnásobným uhlíkovým obloukem jako zdrojem při plné intenzitě ozařování.

Teplota černé desky 63 °C.

Relativní vlhkost 50 %.

Mechanické vlastnosti se měří po homogenizaci pryskyřic na otevřené válcovací stolici (teplota válce 180 °C) po přidání 1 % 2,2'-methylen-bis-(4-methylbutylfenolu), jako stabilizátoru (BKF-antioxidant, BAYER).

Lisování se provádí při 200 °C za tlaku 3,92 MPa.

TABULKA 1

Příklad	% kaučuku	G*)	$[\eta]$ **)	Vrubová houževnatost Izod kg . cm/cm ²	Modul pružnosti (E) MPa	Rychlost toku při 200 °C, zatížení 10 kg (g/10 minut)
1	12,4	14	0,94	3	2,55	0,3
2	12,85	16	0,75	6	2,52	0,8
3	12,25	35	0,7	12	2,57	0,9
4	15	34	0,65	16	2,25	0,8
5	12	60	0,63	25	2,55	0,7
6	13,1	55	0,5	20	2,25	1,3

$$*) G = \frac{\text{hmotnost vázané pryskyřice (g)}}{\text{hmotnost kaučuku . (g)}} \times 100.$$

**) $[\eta]$ = vnitřní viskozita (limitní viskozitní číslo) měřené v methylethylketonu při 30 °C.

TABULKA 2

Urychlená zkouška stárnutí v zařízení ATLAS DMS-WEATHER-O-METER

% retence rázové houževnatosti (u vzorků bez vrubu)

(U) a číslo žlutosti (YI) jako funkce doby stárnutí

Příklad Doba (hodiny)	A B S U (YI)	3 U (YI)	4 U (YI)	5 U (YI)
0	100—30	100—20	100—18	100—18
150	10—40	100—19	100—17	100—16
1000	3—70	87—21	83—17	86—17

TABULKA 3

Příklad	% kaučuku	G*)	[η]** (dl/g)	Vrubová hou- ževnatost Izod kg . cm/cm ²	Modul pruž- nosti (E) MPa	Rychlost toku při 200 °C, zatížení 10 kg (g/10 minut)
7	15,8	35	0,52	17	1,86	1
8	15,4	62	0,55	32	2,21	0,7
9	14,1	58	0,48	25	2,33	1,5
10	13	40	0,4	20	1,18	4
11	9	—	—	12	2,75	0,5
12	9,45	—	—	11	2,65	1,3
14	9,9	—	—	14	2,70	5
15	9,3	15	0,7	5		4,8

$$*) G = \frac{\text{hmotnost vázané pryskyřice (g)}}{\text{hmotnost kaučuku . (g)}} \times 100$$

**) [η] = vnitřní viskozita (limitní viskozitní číslo) měřené v methylethylketonu při 30 °C.

TABULKA 4

Urychlená zkouška stárnutí v zařízení ATLAS DMS-WEATHER-O-METER
Rázová houževnatost vzorků (bez vrubu) [U]*) a číslo žlutosti (YI), jako funkce doby stárnutí

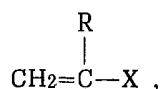
Doba (hodiny)	ABS(1)		ABS(2)		ABS(3)	
	U	YI	U	YI	U	YI
	kg . cm/cm ²		kg . cm/cm ²		kg . cm/cm ²	
0	40	30	8	31	35	31
200	4	40	8	30	25	31
500	3	60	7	32	27	33
1000	3	70	3	34	20	36

*) Zkouška se provádí úderem na širší stranu vzorků o rozměrech 12,7 × 3,2 mm vystavenou stárnutí

1. obchodně dostupná pryskyřice ABS
2. obchodně dostupná pryskyřice ABS povlečená polymethylmethakrylátovým filmem
3. obchodně dostupná pryskyřice ABS zpracovaná podle příkladu 13.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

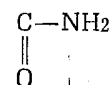
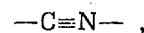
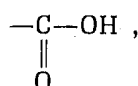
1. Způsob výroby termoplastického materiálu, vyznačený tím, že se v uhlovodíkovém rozpouštědle rozpustí nasycená elastomerní fáze zvolená ze skupiny zahrnující kopolymery ethylenu a propylenu, kopolymery ethylenu a vinylacetátu a polyisobutylen a monomer ze skupiny zahrnující alkenylaromatické monomery, akrylové monomery obecného vzorce



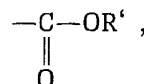
kde

R představuje vodík nebo alkylskupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, a

X představuje skupinu vzorce

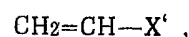


nebo



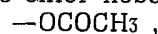
kde

R' představuje alkylskupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, vinylové monomery obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu



maleinanhydrid, imidické deriváty maleinanhydridu, nenasyčené monomery obsahující epoxyskupinu a jejich směsi a uvedené monomery se zpolymerují a naroubují na

nasycenou elastomerní fázi v přítomnosti radikálového iniciátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že monomer nebo směs monomerů, která se mají naroubovat na elastomerní fázi, se přidává postupně v průběhu reakce.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pracuje při reakční teplotě od 30 do 150 °C.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako radikálového iniciátoru použije látky zvolené ze skupiny zahrnující organické peroxidy, hydroperoxidy, peroxyestery a peroxyacetal, peroxykarboxylové kyseliny, peroxykarbonáty a jejich směsi.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že rozpad radikálového iniciátoru nebo směsi dvou nebo více iniciátorů se aktivuje ultrafialovým zářením.

6. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se rozpad radikálového iniciátoru

nebo směsi dvou nebo více iniciátorů aktivuje redukcí organickými látkami.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se jako redukční látky používá alifatického aminu nebo alifaticko-aromatického aminu.

8. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se jako redukční látky použije látky α -hydroxyketonu.

9. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se radikálový iniciátor nebo směs dvou nebo více iniciátorů aktivuje během polymerace organickými solemi přechodových kovů v mocenství nižším, než je jejich maximálně možné mocenství, které jsou rozpustné v reakční směsi.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako rozpouštědla použije kapalného alifatického, aromatického, naftenického, alkylaromatického, alkyl- nebo aryl-naftenického uhlovodíku nebo sloučeniny polárního charakteru nebo jejich směsí.