

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 294 268 A5

5(51) C 08 F 291/02
C 08 F 2/22
C 08 F 4/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 340 408 5 (22) 07.05.90 (44) 26.09.91

- (71) Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Universitätsplatz 10, O - 4010 Halle, DE
 (72) Arnold, Manfred, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Herpich, Burkhard, Dipl.-Chem.; Schmidt, Volker, Dipl.-Chem.; Frank, Willy, Dr. Dipl.-Chem., DE
 (73) Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, O - 4010 Halle; Kombinat Chemische Werke Buna, O - 4212 Schkopau, DE
 (74) siehe (71)

- (54) Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Materialien mit einer wesentlichen Verbesserung des dynamisch-mechanischen Verhaltens

(55) Polymerisation; Pfropfcopolymerisation; Emulsionspolymerisation; Thermoelastoplast; Kautschukmodifizierung; Verbesserung der Festigkeit; Verbesserung der Dehnung; Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Rißerweiterung
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Polymermaterialien mit einer wesentlichen Verbesserung des dynamisch-mechanischen Verhaltens durch Pfropfcopolymerisation von Styren auf industriell verfügbare Styren-Butadien-Kautschuke in Emulsion unter Zusatz von CCl_4 . Diese Polymere lassen sich vorteilhaft für die Spritzgußfertigung von Schuhsohlen, die Kabelisolation sowie dynamisch beanspruchte Spritzguß-Formartikel verwenden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischem Polymermaterialien mit einer wesentlichen Verbesserung des dynamisch-mechanischen Verhaltens durch radikalische Pfcopolymerisation von Styren auf Styren-Butadien-Kautschuk in wäßriger Emulsion bei Temperaturen zwischen 333K und 373K unter Verwendung von Diacylperoxiden als Initiator, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Copolymerisation in Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt wird und das molare Verhältnis von CCl_4 zum Initiator im Bereich von 0,5 bis 2,5 liegt, wobei die radikalische Pfcopolymerisation des Styrens auf Styren-Butadien-Kautschuk in Emulsion erfolgt und nach ca. 3 Stunden beendet ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Polymermaterialien durch radikalische Pfcopolymerisation von Styren auf industriell verfügbare Styren-Butadien-Kautschuke in Emulsion. Diese Copolymere zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit bei deutlich verbessertem Dehnungsniveau und erhöhter Beständigkeit gegenüber Reißverlängerung aus und können für die Spritzgußfertigung von Schuhsohlen sowie von Formteilen mit dynamischer Beanspruchung verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt sind thermoelastoplastische Materialien auf der Grundlage der Monomere Butadien und Styren in Form der Butadien-Styren-Dreiblockcopolymeren.

Nach US 3265765, 3906057 und 3907929 werden diese Copolymere erfindungsgemäß durch anionische Polymerisation in Lösung mittels Lithiumalkyl-Initiatoren hergestellt und bestehen aus einem weichen, elastischen Polybutadien-Mittelblock und zwei harten thermoplastischen Polystyrenseitenblöcken.

Diese Polymere weisen eine Zweiphasenstruktur infolge der Phasenseparation der Hart- und Weichsegmente auf, wobei die in die Kautschukmatrix eingebettete Polystyren-Hartphase unterhalb der Glasstemperatur des Polystyrens die Vernetzungsstellen der Polybutadienblöcke bildet. Aus diesem Sachverhalt resultieren bei Raumtemperatur die Eigenschaften eines vernetzten Kautschuks. Oberhalb der Glasstemperatur der Hartphase zeigen diese Polymere thermoplastisches Verhalten und sind wie Thermoplaste verarbeitbar.

Wesentliche Nachteile dieser Produkte bestehen einerseits in der technisch und ökonomisch sehr aufwendigen Synthese durch anionische Polymerisation und andererseits in der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften oberhalb 333K infolge der durch den Polybutadienanteil bewirkten Erniedrigung des Erweichungsbereichs der Polystyrenphase.

Auf radikalischen Wege sind diese Dreiblockstrukturen nicht herstellbar.

Bekannt sind Möglichkeiten der Kopplung von Hart- und Weichsegmenten durch radikalische Pfcopolymerisation.

Vernetzte bzw. hochvernetzte Pfcopolymere werden in DE 2853570 und 2853572 durch radikalische Pfcopolymerisation in Emulsion unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator hergestellt. Während in DE 2853570 die Pfcopolymerisation auf einem unvernetzten Kautschuk mit gezielter Vernetzung während der Polymerisation durchgeführt wird, dienen in DE 2853572 bereits vorvernetzte Kautschuk-Latices als Pfcopolymerisationsgrundlage.

Obwohl diese Pfcopolymerisate eine um ca. 15K verbesserte Wärmestandfestigkeit gegenüber den SBS-Dreiblockcopolymeren aufweisen, verfügen sie nicht über das für Kautschukanwendungen erforderliche Dehnungsverhalten, das sich mit Erhöhung des Styrengehaltes zur Steigerung der Festigkeitswerte weiter verschlechtert. Es wurden Produkte erhalten mit einer Zugfestigkeit von 12,5MPa und einer Bruchdehnung von 415% (DE 2853570). Auch bei den nach DE 2853572 hergestellten Pfcopolymeren sind nur Bruchdehnungen im Bereich von 400 bis 450% realisierbar.

Ein weiterer Nachteil dieser Polymere ist die große bleibende Dehnung von über 60%.

Weitere Verfahren zur Herstellung von Pfcopolymerisation durch radikalische Pfcopolymerisation von Styren und/oder Styrenderivaten auf Polybutadien oder Styren-Butadien-Copolymeren in Emulsion werden in DD 247903, DD 247906, DD 247907, DD 247908, DD 247909, DD 253628 und DD 262234 vorgestellt, wobei jedoch das Gesamteigenschaftsniveau der nach diesen Verfahren darstellbaren Produkte den Anforderungen an dynamisch beanspruchte Spritzgußteile nicht entspricht. In diesen Verfahren kommen jedoch keine Kettenregler in Form von Halogenkohlenwasserstoffen zum Einsatz.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch Modifizierung von industriell verfügbaren Butadienkautschuken thermoelastische Kautschuke herzustellen, die ohne nachträgliche Vulkanisation Festigkeits- und Dehnungseigenschaften von vulkanisierten Kautschuken aufweisen und im Gegensatz zu diesen thermoplastisch verform- und verarbeitbar sind. Diese thermoelastoplastischen Materialien sind in der Lage, die auf anionischem Wege hergestellten und damit wesentlich teureren SBS-Dreiblockpolymere in Bereichen, wie z. B. der Schuhindustrie, der Kabelisolation und für dynamisch beanspruchte technische Formartikel zu ersetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Polymermaterialien durch Pfropfcopolymerisation von Styren auf Styren-Butadien-Kautschuk mit einer wesentlichen Verbesserung des dynamisch-mechanischen Verhaltens zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Copolymerisation in Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt wird und das molare Verhältnis von CCl_4 zum Initiator im Bereich von 0,5 bis 2,5 liegt, wobei die radikalische Propfung des Styrens auf Styren-Butadien-Kautschuk in Emulsion erfolgt und nach ca. 3 Stunden beendet ist.

Die Pfropfcopolymerisation kann im Temperaturbereich von 333 bis 373 K durchgeführt werden. Hierbei wird die Copolymerisationstemperatur vom eingesetzten Initiator bestimmt.

Durch den Einsatz von CCl_4 lassen sich um bis zu ca. 250% höhere Bruchdehnungen bei vergleichbarem Festigkeitsniveau der Polymere erzielen.

Dieses resultiert aus der teilweisen Unterbindung chemischer Vernetzungsreaktionen im Pfropfprozeß. Im Vergleich zu Pfropfcopolymeren, die ohne CCl_4 -Zusatz hergestellt wurden, wird eine strukturelle Verbesserung dieser Materialien erzielt, woraus ein insgesamt verbessertes dynamisch-mechanisches Verhalten der Produkte resultiert, was sich in besonderem Maße in der signifikanten Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Reißerweiterung dieser Materialien nach dem Formgebungsprozeß äußert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 und 2

In einem thermostatisierbaren 1 l Doppelmantelkolben werden 600 g SBR-Latex (Kautschukgehalt 37,5%; 27% Styren im Copolymeren; Gelgehalt 14%) und 143 g Wasser vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 139 g Styren und 7 g Dibenzoylperoxid (in Styren gelöst) eingemischt, innerhalb von 10 Minuten auf 353,15 K aufgeheizt und 3 Stunden polymerisiert. Nach Abstoppen und Stabilisierung des Finallatex erfolgt die Koagulation des Kautschuks in einem Fällbad unter Zusatz von Essigsäure/ MgCl_2 -Sole. Der gefällte Kautschuk wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei ca. 333 K getrocknet.

Für die anwendungstechnische Prüfung wurde der Kautschuk 5 Minuten bei 323,15 K verwalzt und die aus den entstandenen Walzfellen ausgestochenen Prüfkörper 10 Minuten bei 383,15 K verpreßt.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erfolgte nach TGL 14366. Die Reißerweiterung wurde nach TGL 14378 bestimmt.

Beispiel 3 bis 7

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß zusätzlich zum Styren und Dibenzoylperoxid die in Tabelle 1 aufgeführte Menge an Tetrachlorkohlenstoff zugemischt wird.

Tabelle 1

Beispiel	CCl_4 BPO	Umsatz (%)	Festigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)	Reißerweiterung mm/1 000 Zyklen
1	0	94,2	16,8	560	Bruch
2	0	95,3	17,3	580	Bruch
3	0,5	93,4	16,9	650	12,5
4	1,0	93,0	16,7	695	6,5
5	1,5	92,6	15,9	720	2,0
6	2,0	94,5	15,4	790	1,2
7	2,5	90,0	15,1	820	0,8