

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60697

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.VII.1967 (P 121 755)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1970

Kl. 39 b⁴, 3/04

MKP C 08 f, 3/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Karol Mitoraj, Maksymilian Durak, Barbara Motysia, Jerzy Kopytowski, Emil Połączarz, Tadeusz Czerpiński, Jan Graff

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób otrzymywania polistyrenu o wysokiej wytrzymałości na uderzenie

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania polistyrenu o wysokiej wytrzymałości na uderzenie, poprzez modyfikowanie go stosunkowo niewielkimi ilościami kauczuku.

Do niedawna, główną metodą poprawy odporności na uderzenie polistyrenu, tworzywa z natury bardzo łamliwego, było mechaniczne mieszanie go z odpowiednim kauczukiem, przede wszystkim z kauczukiem butadienowo-styrenowym. Metoda ta wymaga dużego nakładu energii, nie gwarantując przy tym całkowicie jednorodnego produktu, jak również odpowiednich własności fizyko-mechanicznych. Ilości kauczuku stosowanego do mieszania są dość wysokie, gdyż wynoszą 9–12%.

Sposób ten jest ostatnio wypierany przez inne nowoczesne metody, które wykazują zdecydowaną przewagę nad metodą mechanicznego mieszania polistyrenu z kauczukiem. Wspólną cechą tych nowych metod jest rozpuszczanie odpowiedniego kauczuku w styrenie i prowadzenie w takim układzie polimeryzacji, z dodatkiem odpowiedniego inicjatora polimeryzacji.

Stwierdzono jednak, że uzyskane na drodze rozpuszczenia idealne rozprowadzenie kauczuku w całej masie styrenu, nie zapewnia jeszcze dobrych własności wytrzymałościowych polistyrenu modyfikowanego tym sposobem. Jednym z istotnych warunków dobrej wytrzymałości na uderzenie modyfikowanego polistyrenu nie jest bowiem uzyskanie homogenicznego układu polistyren — kauczuk, lecz

2

doprowadzenie do takiej struktury, gdzie kauczuk byłby zdyspergowany w polistyrenie jako odrębna faza w postaci cząstek o pewnej optymalnej wielkości, mieszczącej się w granicach 2–10 mikronów.

5 Wymiar cząstek fazy kauczukowej wywierać ma decydujący wpływ na własności produktu, zaś uzyskanieżądanego ich wymiaru w sposób możliwie powtarzalny, jest bardzo trudne i stanowi podstawowy problem opracowanych, licznych technologii polistyrenu wytrzymałego na uderzenie.

10 Cząstki rozproszonej fazy kauczukowej winny posiadać dobrą adhezję do fazy polistyrenu, co uzyskuje się przez prowadzenie polimeryzacji w warunkach umożliwiających reakcję szczepienia polistyrenu na cząsteczkach kauczuku. Na ogół reakcja szczepienia zachodzi w stopniu wystarczającym przy zastosowaniu większości znanych inicjatorów typu nadtlenuków ograniczonych, zwłaszcza, że polimeryzację prowadzi się zwykle przy stosowaniu miesza-
20 nia. Znaczna lepkość roztworu sprzyja powstawaniu podczas mieszania rodników inicjujących reakcję polimeryzacji.

25 W celu otrzymania polistyrenu wysokoudarowego na drodze szczepienia styrenu na kauczuku, opracowano w przemyśle szereg sposobów, których wspólną cechą jest operacja rozpuszczania kauczuku w styrenie. Tak otrzymany roztwór poddaje się polimeryzacji przy odpowiednio dobranych parametrach. Na prawidłowy przebieg polimeryzacji wywierają wpływ takie czynniki jak: temperatura,
30

rodzaj inicjatora i jego ilość, mieszanie, dodatek pewnych regulatorów itp.

Znany jest sposób, według którego dobrą udarność i inne własności fizyko-mechaniczne uzyskuje się, jeśli zmieszać roztwór kauczuku butadienowo-styrenowego w styrenie z oddzielnie sporządzonym roztworem polistyrenu w styrenie. W dalszym etapie wprowadza się inicjator i polimeryzuje w odpowiedniej temperaturze. Według tego sposobu, bardzo istotnym elementem procesu jest dokładne wymieszanie obu roztworów. Sposób ten jest jednak dość uciążliwy, gdyż wymaga otrzymania oddzielnie polistyrenu o odpowiednim ciężarze cząsteczkowym, rozpuszczenie go w styrenie a następnie wymieszania z roztworem kauczuku za pomocą młyna koloidalnego lub pompy zębatej.

Te niedogodności eliminuje sposób według wynalazku, gwarantując przy tym wysoką jednorodność produktu, dobre własności przetwórcze i bardzo wysoką udarność, przy wprowadzeniu stosunkowo niskich ilości kauczuku. Istotą wynalazku jest wprowadzanie kauczuku w postaci stałej lub w postaci roztworu w styrenie, do blokowo polimeryzowanego styrenu (prepolimeru). W dalszym etapie, polimeryzację tak sporządzonej mieszaniny prowadzi się w temperaturze 70–130°C w obecności inicjatorów typu nadtlenków organicznych.

Przez wprowadzanie kauczuku w trakcie polimeryzacji styrenu, uzyskuje się specyficzny układ polimeryzacyjny, umożliwiający otrzymanie produktu o bardzo korzystnych własnościach fizyko-mechanicznych.

Zaletą sposobu według wynalazku jest prosta technologia, gdyż wprowadzenie kauczuku do polistyrenu odbywa się w trakcie normalnie prowadzonego procesu polimeryzacji styrenu i nie wymaga wstępnych operacji.

Nader ważnym elementem wynalazku, decydującym o wpływającym na własności udarowe produktu, jest opóźnione wprowadzenie kauczuku do polimeryzowanego blokowo styrenu. Nie dochodzi wówczas do zbyt „gęstego” usieciowania cząsteczek kauczuku, co ma miejsce w przypadku rozpuszczania kauczuku w styrenie przed rozpoczęciem polimeryzacji.

Według wynalazku, można wprowadzać kauczuk przy różnej lepkości prepolimeru styrenu, która jest zależna między innymi od stopnia przereagowania styrenu, średniej masy cząsteczkowej powstałego polistyrenu oraz temperatury. W ten sposób łatwo uzyskuje się możliwość kontroli własności wytrzymałościowych i przetwórczych końcowego produktu. Stwierdzono że dla uzyskania dobrych własności przetwórczych i fizyko-mechanicznych produktu, należy wprowadzać kauczuk, gdy stopień przemiany styrenu wynosi przynajmniej 8% a nie więcej niż 28%. Nie powinien być on z drugiej strony tak wysoki, by łączna zawartość kauczuku i polistyrenu w roztworze po zmieszaniu przekraczała 35%, o ile dalszy proces polimeryzacji będzie się prowadzić metodą suspensyjną.

W takim bowiem przypadku, zbyt krótki okres czasu polimeryzacji blokowej, po zmieszaniu z kauczukiem, nie zabezpieczyłby właściwego stopnia szczepienia. Do blokowo polimeryzowanego styrenu wprowadza się kauczuk dienowy w ilości 4–10%

wagowych w stosunku do styrenu. Po wprowadzeniu kauczuku, ewentualnie z dodatkiem regulatora polimeryzacji, dalszą polimeryzację prowadzi się bądź w bloku, do całkowitego przereagowania styrenu, bądź też przy zawartości 25–35% wagowych obu polimerów łącznie, w wodnej suspensji, przy zastosowaniu powszechnie używanych stabilizatorów suspensji. Polimeryzację w suspensji prowadzi się do całkowitego przereagowania styrenu, początkowo w temperaturze 70–90°C, podnosząc ją stopniowo do 130°C.

Dla uzyskania produktu o odpowiedniej temperaturze mięknięcia i dobrym wskaźniku płynięcia, stosuje się w trakcie polimeryzacji dozowanie inicjatora w dwóch lub trzech porcjach, przy czym na wstępie dodaje się 1/3 całej ilości inicjatorów, zaś po uzyskaniu stopnia przemiany styrenu 25–40%, dodaje się pozostałą ich ilość w jednej lub dwóch porcjach. Można też stosować dodatek niewielkich ilości regulatora.

Po uzyskaniu stopnia przemiany monomeru ponad 99%, przemywa się otrzymane perełki polistyrenu rozcieńczonym kwasem nieorganicznym a następnie wodą, po czym suszy w temperaturze poniżej 80°C do zawartości wilgoci nie wyższej niż 0,1%.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje szereg cennych własności, szczególnie w zakresie odporności na uderzenie. Przy zawartości kauczuku około 6% uzyskuje się udarność bez karbu około 80 kG.cm/cm² dla kształtek otrzymanych metodą wtryskową. Stwierdzono, że produkt w postaci perełek, otrzymany sposobem według wynalazku, nadaje się bezpośrednio do przetwórstwa bez przeprowadzania ich w formę granulek. Perełki można bezpośrednio poddawać prasowaniu, uzyskując już po 5 minutach prasowania w temperaturze 180°C dobre uformowane, jednorodne kształtki. Wytrzymałość mechaniczna kształtek prasowanych jest jednak niższa niż analogicznych kształtek otrzymanych na drodze wtrysku.

Przykład I. Do 100 części wagowych styrenu wprowadza się 0,1 części wagowych nadtlenku benzoilu i prowadzi w 80°C polimeryzację w masie do 20% zawartości polimeru. Następnie wprowadza się 15%-owy roztwór styrenowy kauczuku polibutadienowego o lepkości Mooneya 35 jednostek w takiej ilości, by stężenie kauczuku w mieszaninie wynosiło 6% wagowych. Prowadzi się nadal polimeryzację w 80°C aż do uzyskania zawartości polimeru 32% wagowych. Następnie wprowadza się dalszą porcję nadtlenku benzoilu w ilości 0,25% wagowych w stosunku do monomeru. Otrzymaną masę wprowadza się do zawiesiny w wodzie subtelnie rozdrobnionego, świeżo sporządzonego wodorotlenku glinu, o zawartości 0,2 g Al(OH)₃/100 g wody. Stosunek fazy węglowodorowej do wodnej wynosi 1:3. Tak przygotowana faza wodna pozwala utrzymać równomierną i stabilną suspensję w trakcie dalszej polimeryzacji, którą prowadzi się przez 8 godzin w temperaturze 80–85°C. Następnie podnosi się temperaturę do 120°C w ciągu 4 godzin i polimeryzuje w temperaturze 120–130°C przez dalsze 3 godziny. Po schłodzeniu, perełki przemywa się kwasem, następnie wodą i suszy w temperaturze poniżej 80°C.

Uzyskany produkt prasuje się dobrze w temperaturze 180°C i próbki prasowane wykazują udarność 21 kG.cm/cm², wytrzymałość na zerwanie 294 kG/cm². Próbkę z tego samego produktu wykonane metodą wtrysku, wykazują udarność 46,6 kG.cm/cm², wytrzymałość na rozciąganie 305 kG/cm², wytrzymałość na zginanie 492 kG/cm², wydłużenie przy zerwaniu 26,8%, temperaturę mięknięcia według Vicata 107°C.

Przykład II. Doświadczenie prowadzi się według sposobu podanego w przykładzie I z tą różnicą, że przy prowadzeniu polimeryzacji w suspensji utrzymuje się stosunek fazy węglowodorowej do wodnej równy 1 : 1. Uzyskuje się suspensję trwałą przez cały dalszy okres polimeryzacji.

Przykład III. Doświadczenie prowadzi się jak w przykładzie I z tym, że jako środek stabilizujący suspensję stosuje się polialkohol winylowy w ilości 0,25 g/100 ml wody. Stosunek fazy węglowodorowej do wodnej wynosi 1 : 2,5. Uzyskuje się stabilną suspensję oraz żadaną wielkość perełek, jednak w procesie wytwarza się frakcja bardzo małych perełek przechodzących przez sito o oczkach 0,088 mm, której ilość nie przekracza 3% wagowych.

Przykład IV. Do 100 części wagowych styrenu wprowadza się 0,1 części wagowych nadtlenu benzoilu i prowadzi się polimeryzację do zawartości 21% wagowych polimeru w roztworze. Następnie wprowadza się 15%-wy roztwór w styrenie kauczuku polibutadienowego o lepkości 55 jednostek Mooneya w takiej ilości, by zawartość jego w produkcie końcowym wynosiła 6%. Następnie prowadzi się nadal polimeryzację do zawartości 32% wagowych polimeru. Wprowadza się 0,15% wagowych nadtlenu benzoilu i 0,1% wagowych nadbenzoesanu III-rzędowego butylu i przeprowadza roztwór polimeru w zawiesinę w wodzie, w sposób podany w przykładzie I. Stosunek fazy węglowodorowej do wodnej wynosi 1 : 2. Polimeryzację dalszą prowadzi się przez 10 godzin w 80–85°C, 2 godziny w 100°C i 5 godzin w 125°C. Własności otrzymanego produktu (próbki z wtrysku) są następujące: udarność 58,0 kG.cm/cm², wytrzymałość na zerwanie 305 kG/cm², wytrzymałość na zginanie 580 kG/cm², temperatura mięknięcia według Vicata 104°C.

Przykład V. Po przeprowadzeniu wstępnej polimeryzacji i dodaniu pełnej ilości inicjatora jak w przykładzie IV, nie przeprowadza się roztworu polimeru w zawiesinę wodną, lecz prowadzi się nadal polimeryzację w masie, podnosząc stopniowo temperaturę do 125°C w czasie 15 godzin. Otrzymany produkt dobrze się wytłacza a własności jego są zbliżone do własności produktu w przykładzie IV.

Przykład VI. Do 100 części wagowych styrenu wprowadza się 0,1 części wagowych nadtlenu benzoilu i 0,05 części wagowych merkaptanu I-rzędowego dodecylowego, po czym polimeryzuje się w temperaturze 90°C do zawartości 15% wagowych polimeru w roztworze. Następnie dodaje się 15%-wy styrenowy roztwór kauczuku polibutadienowego jak w przykładzie IV w takiej ilości, by zawartość kau-

czuku w produkcie wynosiła 4% wagowych. Polimeryzację prowadzi się do zawartości 35% wagowych polimeru po czym dodaje się 0,15% wagowych nadtlenu benzoilu oraz 0,1% wagowych nadbenzoesanu III-rzędowego butylu. Następnie przy stosunku faz 1 : 2 przeprowadza się roztwór w zawiesinę w sposób podany w przykładzie I. Polimeryzację w suspensji prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 90°C, 1 godzinę w 100°C, 1 godzinę w 110°C i 2 godziny w 125°C. Własności produktu z próbek przygotowanych metodą wtrysku są następujące: udarność 80 kG.cm/cm², wytrzymałość na rozciąganie 330 kG/cm², wydłużenie 44,3%, temperatura mięknięcia według Vicata 103°C.

Przykład VII. Do 100 części wagowych styrenu wprowadza się 0,25 części wagowych nadtlenu benzoilu i polimeryzuje się w temperaturze 85°C do zawartości 7,5% wagowych polistyrenu w roztworze. Następnie wprowadza się roztwór w styrenie kauczuku butadienowo-styrenowego, zawierającego 25–30% styrenu, uzyskiwanego w procesie „gorącej polimeryzacji” z dodatkiem stabilizatora typu nieplamiącego. Ilość dodanego kauczuku powinna być taka, by jego zawartość w mieszaninie wynosiła 6%. Następnie dodaje się 0,25 części wagowych (w stosunku do wyjściowego monomeru) nadtlenu benzoilu i prowadzi się polimeryzację w temperaturze 85°C do zawartości 32% wagowych łącznej sumy polimerów w prepolimerze. Następnie wprowadza się 0,35 części wagowych nadtlenu benzoilu i przeprowadza roztwór w zawiesinę w wodzie zawierającej 0,2% wagowych polialkoholu winylowego, przy stosunku fazy węglowodorowej do wodnej równym 1 : 2.

Temperaturę polimeryzacji w suspensji utrzymuje się na wysokości 85°C w ciągu pierwszych 3 godzin i 95°C przez dalsze 7 godzin. Otrzymane perełki myje się wodą i suszy w temperaturze 80°C. Perełki dają się z łatwością prasować w temperaturze 180°C i kształtki prasowane wykazują udarność 23 kG.cm/cm² oraz temperaturę mięknięcia według Vicata 92,5°C.

Przykład VIII. Do 100 części wagowych styrenu wprowadza się 0,1 części wagowych nadtlenu benzoilu i 0,02 części wagowych merkaptanu III-rzędowego dodecylowego i polimeryzuje się w 80°C do zawartości 11% polimeru w roztworze. Następnie obniża się temperaturę i wprowadza się 6 części wagowych kauczuku polibutadienowego o lepkości 55 jednostek według Mooneya w postaci kawałków o ciężarze 8–12 gramów. Po rozpuszczeniu się kauczuku podnosi się temperaturę do 80°C i polimeryzuje nadal do zawartości 28% wagowych polimeru w roztworze. Z kolei dodaje się 0,12 części wagowych nadtlenu benzoilu i 0,10 części wagowych nadbenzoesanu III-rzędowego butylu i roztwór polimeru przeprowadza się w zawiesinę w wodzie w sposób podany w przykładzie I, przy stosunku faz równym 1 : 2. Własności uzyskanego produktu są następujące: udarność 56 kG.cm/cm², wytrzymałość na rozciąganie 347 kG/cm², temperatura mięknięcia według Vicata 106°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania polistyrenu o wysokiej wytrzymałości na uderzenie modyfikowane 1 -
dużymi ilościami kauczuku, **znamienny tym**, że w 5
trakcie prowadzenia wstępnej polimeryzacji blokowej styrenu, po uzyskaniu stopnia przemiany styrenu w granicach 8–28%, do otrzymanej masy wprowadza się kauczuk w postaci stałej lub w roztworze styrenowym, a następnie prowadzi się dalszą 10
polimeryzację w obecności inicjatorów typu nad-tlenków organicznych w temperaturze 70–130°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 15
polimeryzację styrenu prowadzi się przy ~~zastosowa-~~
waniu inicjatorów dodawanych w dwóch lub trzech porcjach, przy czym na wstępie dodaje się 1/3 całej ilości inicjatorów, zaś po uzyskaniu stopnia prze-

miany styrenu 25–40% dodaje pozostałą ich ilość w jednej lub dwóch porcjach.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że 5
polimeryzację prowadzi się metodą blokową do całkowitego przereagowania styrenu.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, 10
że roztwór wstępnie polimeryzowany z rozpuszczonym w nim kauczukiem przeprowadza się w suspensję w wodzie zawierającej stabilizator suspensji, po czym prowadzi się polimeryzację metodą suspensyjną w temperaturze 70–90°C, podnosząc następnie temperaturę do 130°C, do całkowitego przereagowania styrenu.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że 15
stosuje się kauczuk dienowy w ilości 4–10% w stosunku do styrenu, ewentualnie z dodatkiem regulatora polimeryzacji.