

Polymery a plasty v praxi
POLYSTYREN &
KOPOLYMERY
STYRÉMU

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

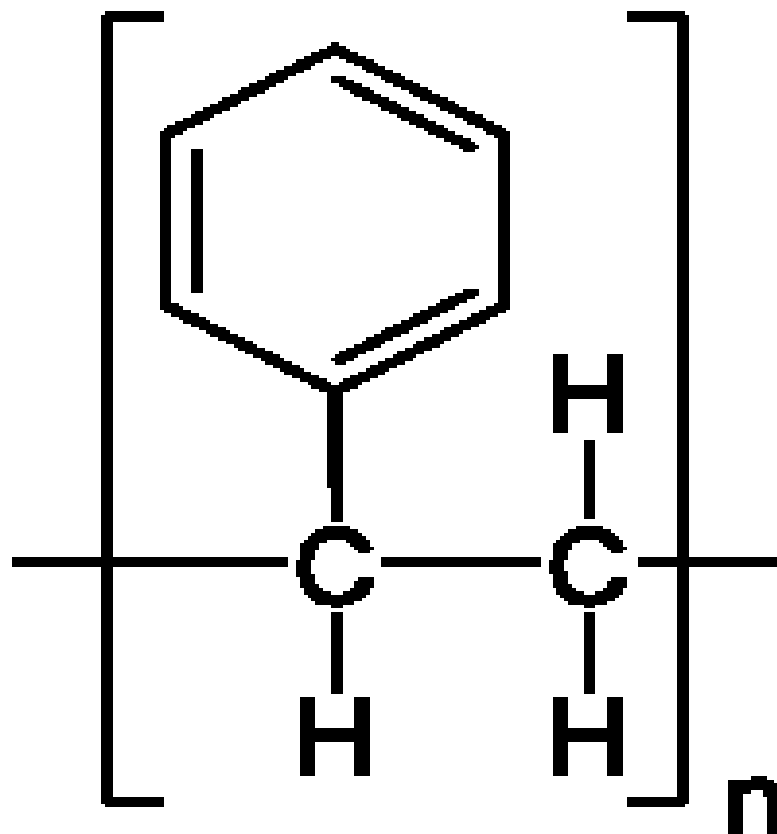
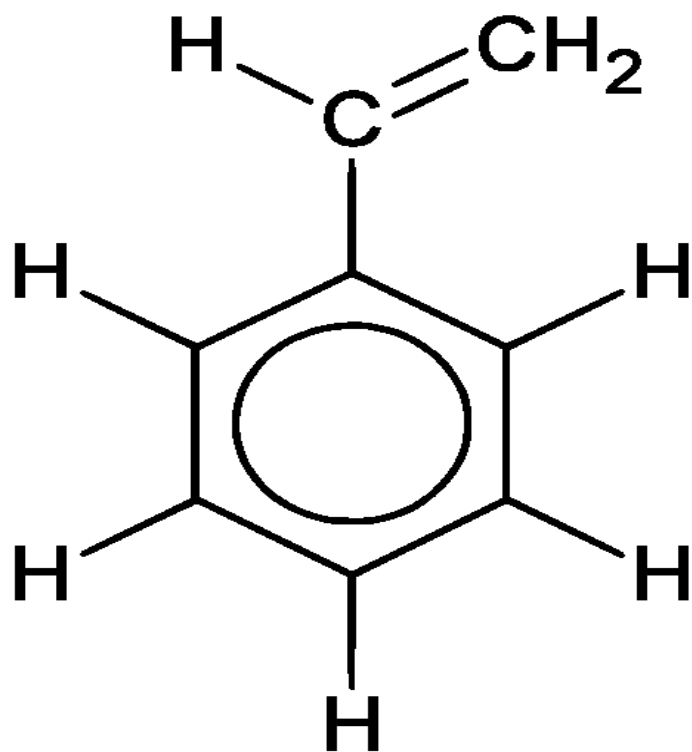
29716@mail.muni.cz

POLYSTYREN & KOPOLYMERY STYRÉNU

- **HOMOPOLYMER** STANDARDNÍ
POLYSTYREN (PS)
- **KOPOLYMER** HOUŽEVNATÝ
POLYSTYREN (HIPS – High Impact PS)
- **TERPOLYMER** AKRYLONITRIL –
BUTADIEN - STYREN (ABS)
- Řada dalších kopolymerů

POLYSTYREN (zkratky PS, HIPS) - základní informace 1

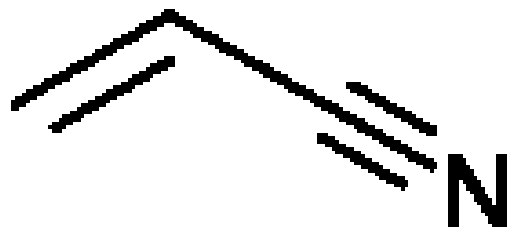
POLY(1-FENYLETYLEN)



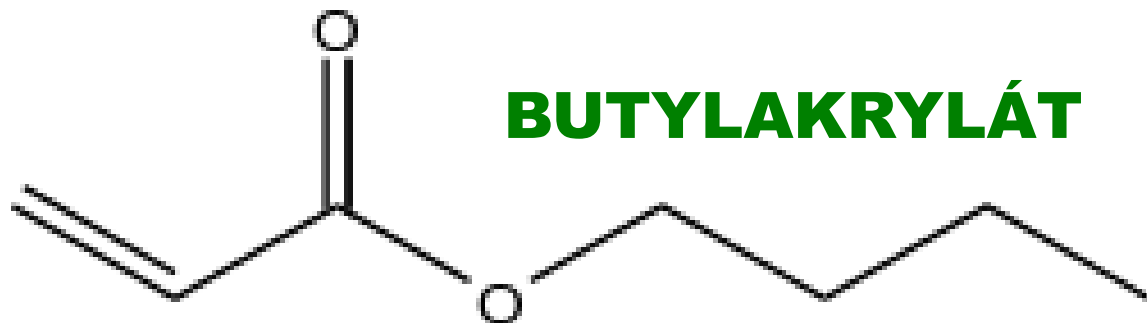
POLYSTYREN - základní informace 2

- **PS je typickým příkladem AMORFNÍHO TERMOPLASTU**
- **AMORFNÍ TERMOPLAST** charakterizuje **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU**
- **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU PS je cca. 90 °C** (může se lišit při kopolymeraci a u HIPS)

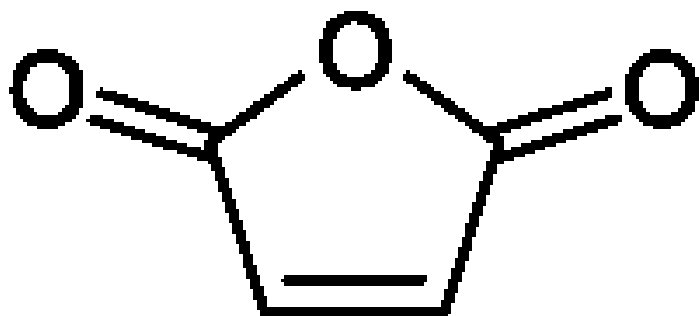
STYREN – nejdůležitější KOMONOMERY



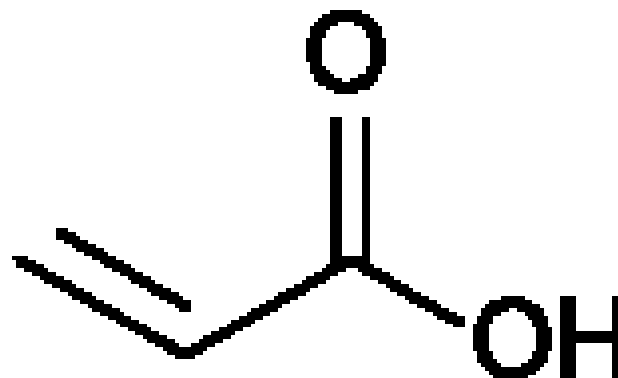
AKRYLONITRIL



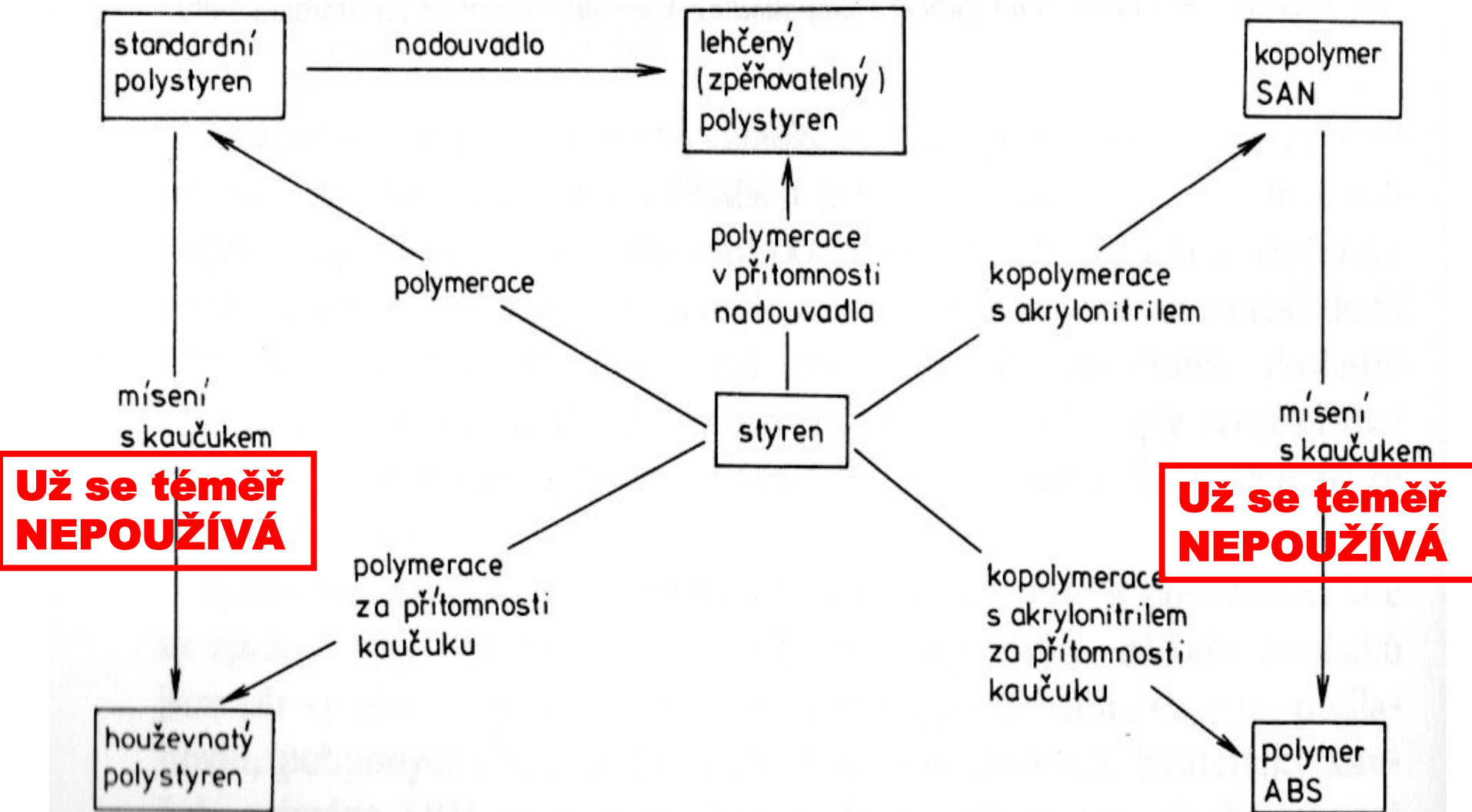
BUTYLAKRYLÁT



MALEINANHYDRID



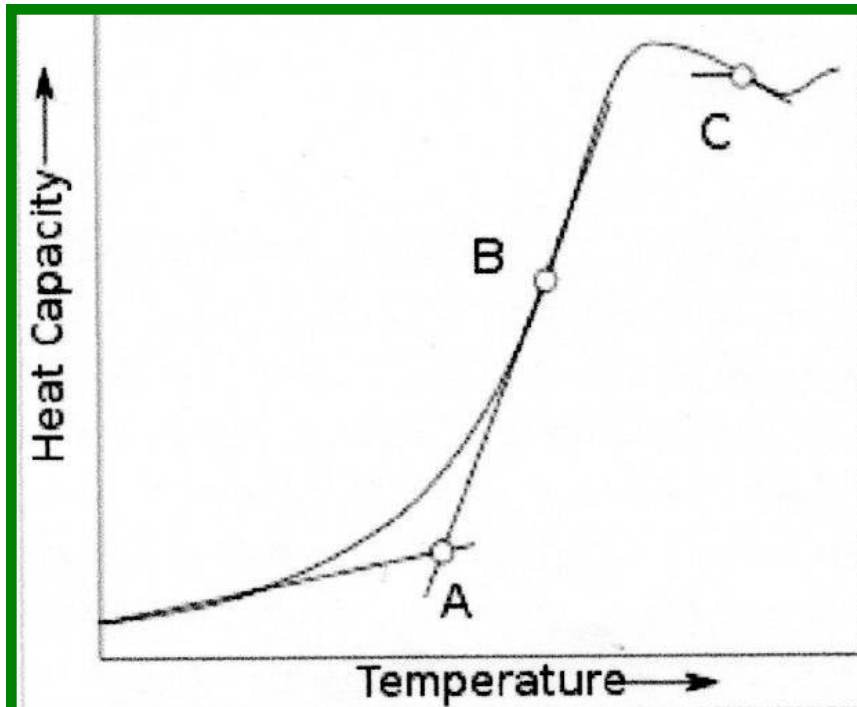
KYSELINA AKRYLOVÁ



Obr. 4.1. Příprava základních skupin polystyrenových plastů

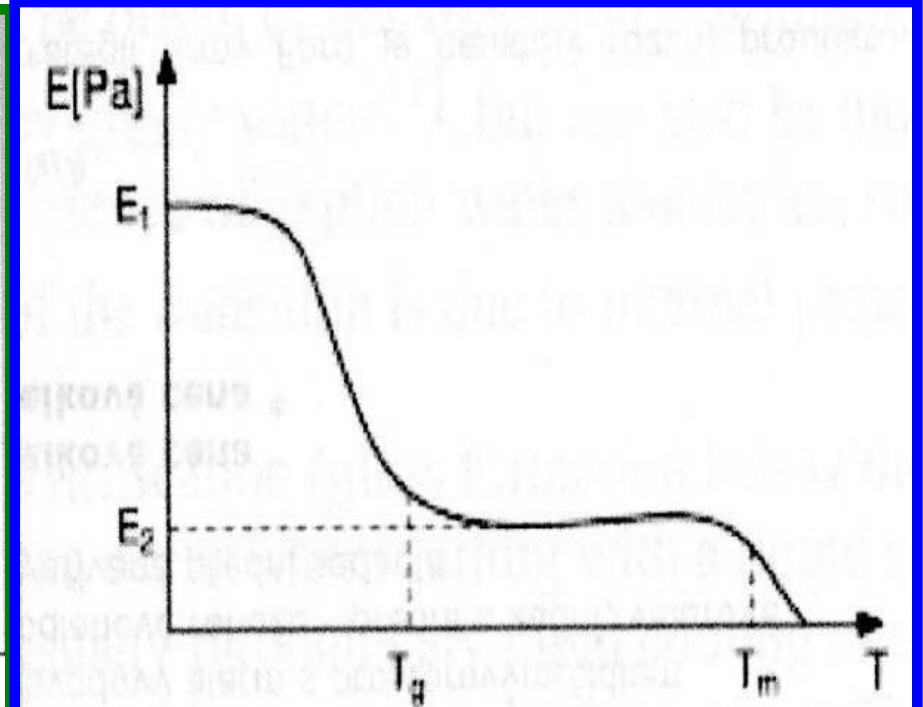
PS - základní informace 3

T_g měřené pomocí DSC



Measurement of T_g by DSC. T_g is the temperature corresponding to point A. [10]

Tuhost versus T_g & T_m



Stiffness versus temperature

PS – technologie výroby I

Výroba:

- Suspensní (dominantní)
- Emulzní (téměř se nepoužívá)
- Blokový (minoritní, ale velmi čistý)
- Zpěňovatelný (přídavek **PENTANU**)

Forma na konci polymerace:

- Perličky cca. 0,5 – 1,0 mm (**SUSPENZNÍ**)
- Mikrokuličky (**Zpěňovatelný**)

PS – technologie výroby II

Dodavatelská forma:

- **Granulát**
- **Mikrokuličky (Zpěňovatelný)**

PS – trochu historie

ES = přímo se vytlačuje
lehčená deska

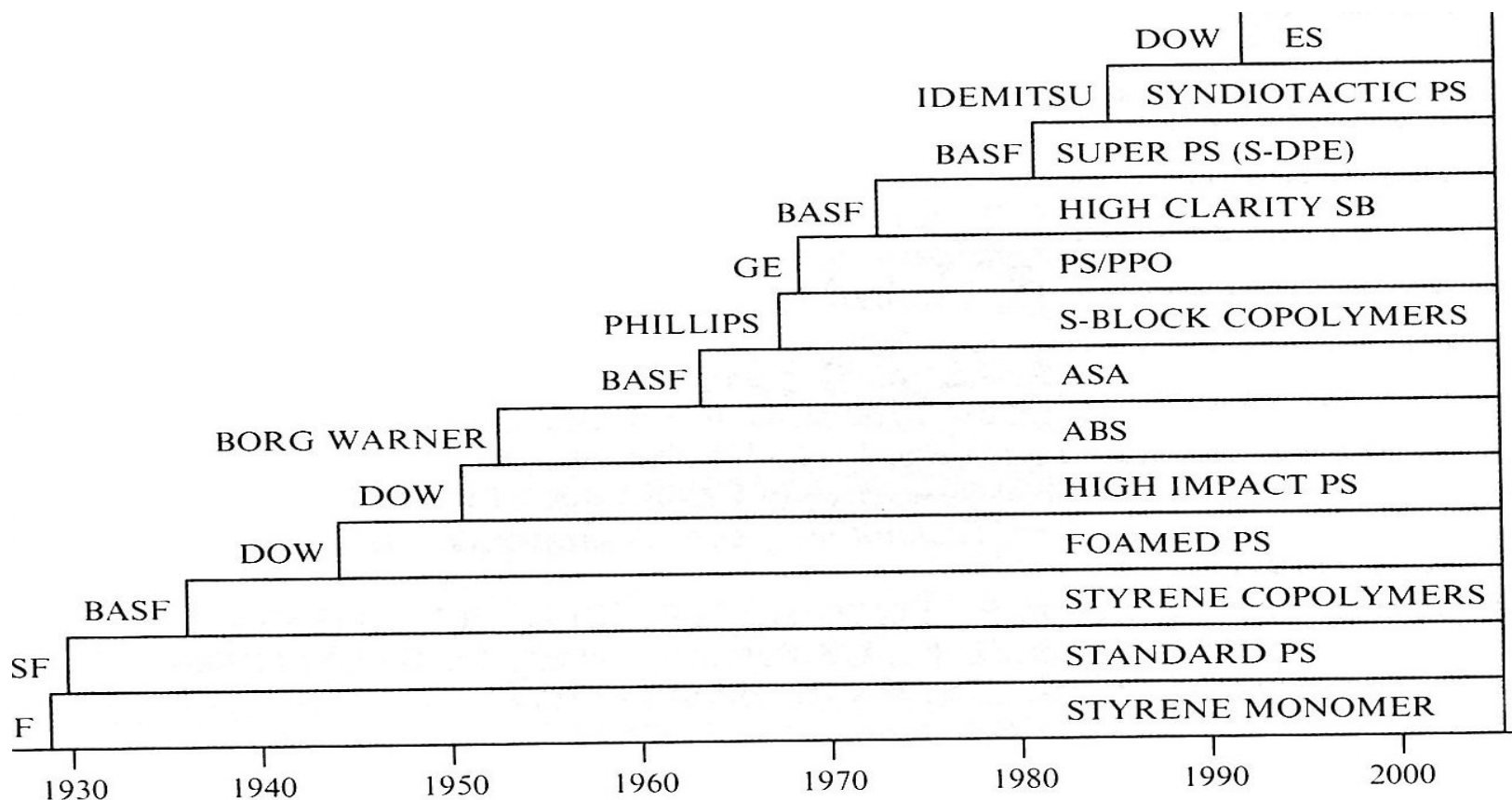


Figure 1.12 Timeline of the development of styrenic polymers (adapted from a BASF document by Franz Haaf, entitled '50 Jahre Polystyrol – Entwicklung', BASF, Ludwigshafen)

Blokový PS – začátky výroby nebyly lehké

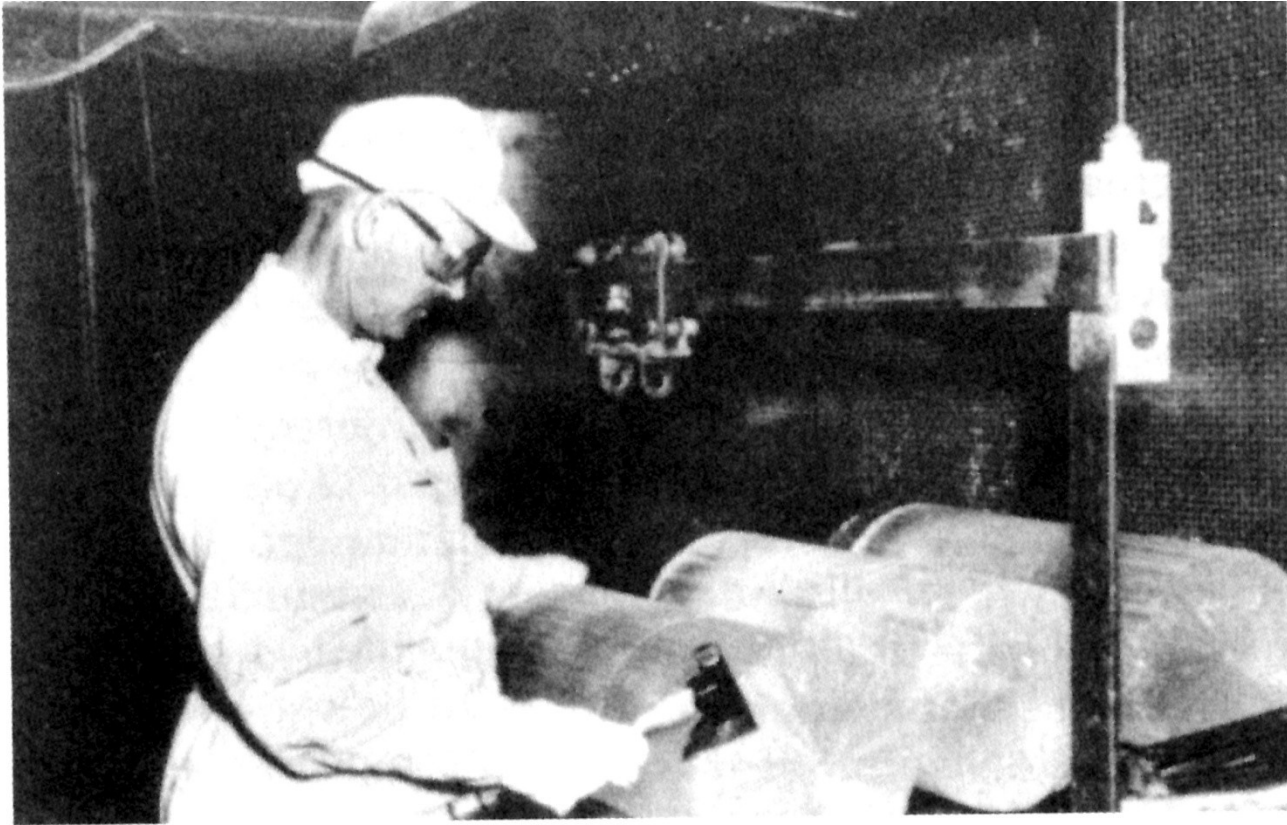
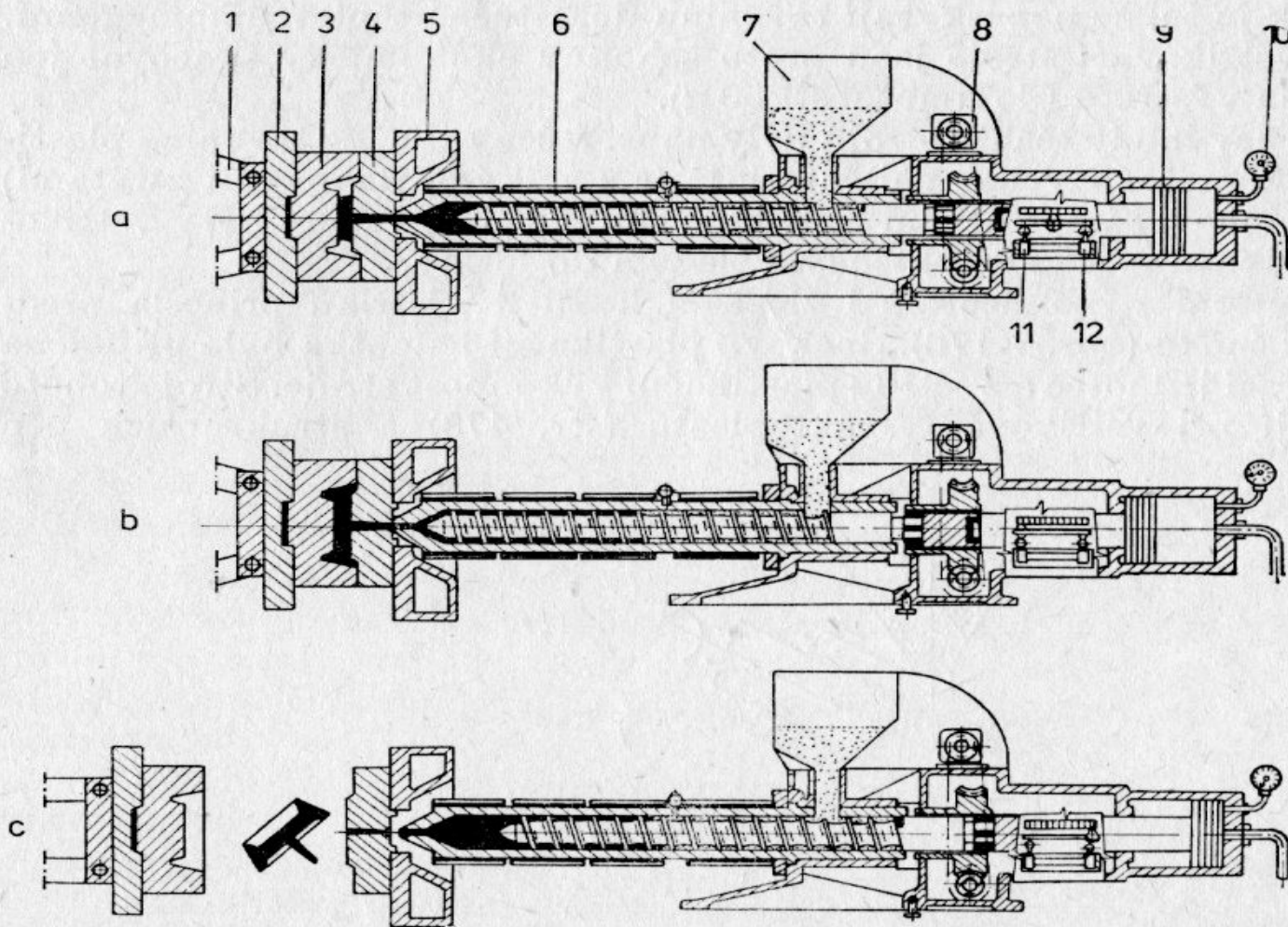


Figure 1.1 Early photograph of the ‘can’ process for the commercial production of polystyrene. This simple process involved filling 10 gallon metal cans with styrene monomer, thermally polymerizing it in heated baths and then grinding the polystyrene cylinders that formed. (courtesy of Dow Chemical Company)

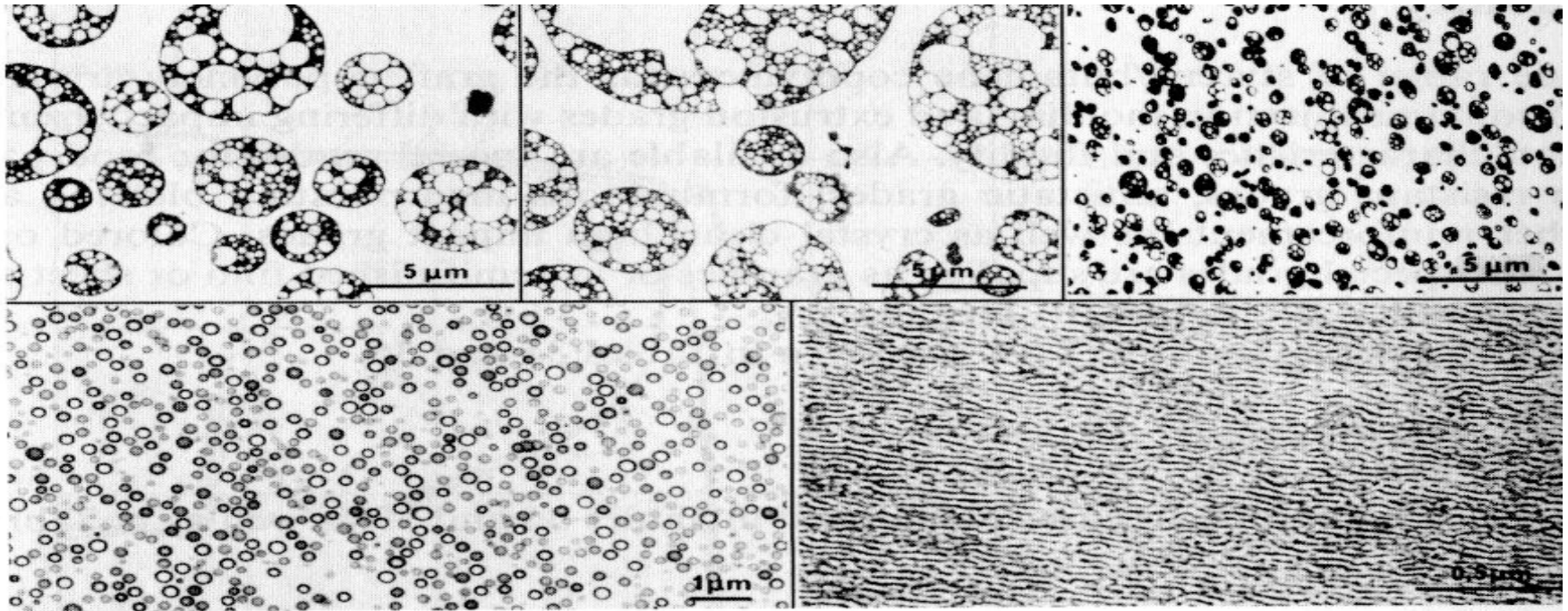
PS – technologie zpracování

- Vstřikování (cca. 75 % výroby) – LEGO, Igráček, vláčky PIKO atd.
- Zpěňování
- Vytlačování > tvarování za tepla (thermoforming)



Obr. 7-177. Pracovní cyklus vstřikovacího stroje se šnekovou plastikační jednotkou
 a) vstřikování, b) dotlačování, c) vyjmutí výstřiku z formy; 1 — uzavírací mechanismus, 2 — pohyblivá upínací deska, 3 — tvárnice, 4 — tvárník, 5 — nepohyblivá upínací deska s otvorem pro trysku, 6 — vstřikovací válec, 7 — násypka, 8 — hydraulický motor pro pohon šneku, 9 — hydraulický válec, 10 — tlakoměr, 11 — koncový spínač dotlačování, 12 — koncový spínač zpětného posunu šneku

Co to je houževnatý PS (HIPS) - I?



Rubber morphology of impact resistant polystyrenes (photograph: *BASF*)

Top left: conventional S/B

Top center: S/B with improved resistance to stress cracking

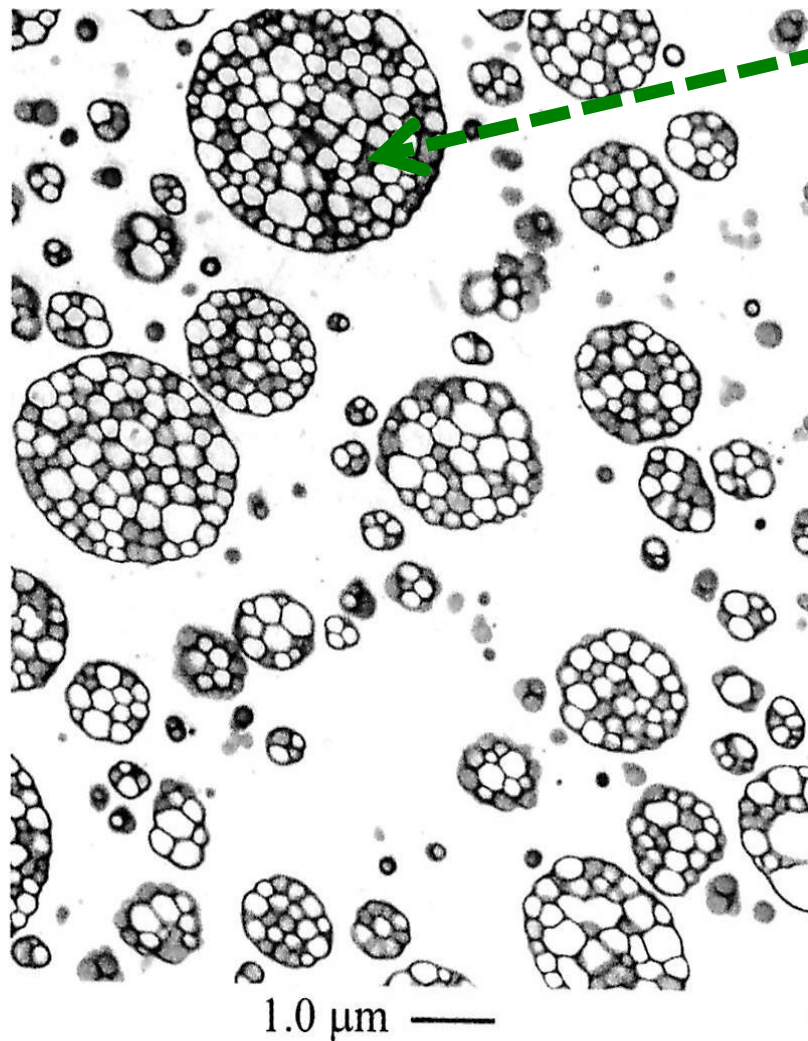
Top right: S/B with high surface gloss

Lower left: capsule morphology in SB with high transparency

Lower right: finely dispersed rubber phase in crystal clear S/B

HI = High Impact = VYSOKÁ HOUŽEVNATOST

Co to je houževnatý PS (HIPS) - II?



Vnitřek částic
dispergovaných v
**KONTINUÁLNÍ
FÁZI PS**
HOMOPOLYMERU
jsou jak kaučuk,
tak **PS**, tak
kaučuk s
naroubovaným PS

Figure 3.5 Typical HIPS particles

Co to je houževnatý PS (HIPS) - III?

- Houževnatost dává materiálu **BUTADIEN STYRÉNOVÝ** nebo (častěji) ***BUTADIENOVÝ* KAUČUK**
- Jeho roztok ve styrénu se polymeru je napřed **BLOKOVĚ**
- Pak se přidá voda a aditiva a **dopolymeruje se SUSPENZNĚ**
- Výsledkem jsou tedy zase malé perličky

Houževnatý PS (HIPS) versus standardní PS (Crystal clear)

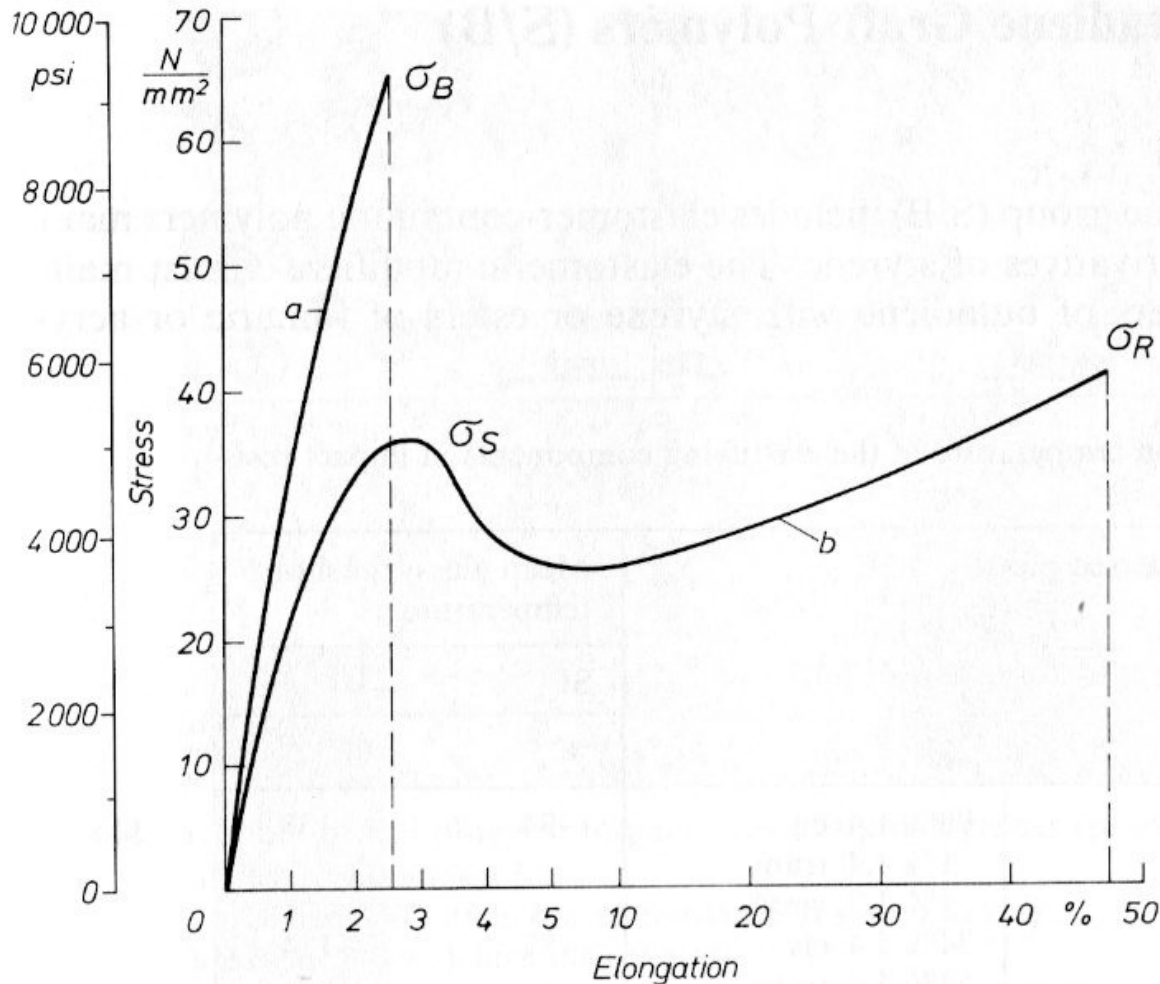


Fig. 143

Stress-strain diagram of a standard (a) and an impact-modified (b) polystyrene

σ_B tensile stress at break
 σ_S yield stress, σ_R ultimate tensile strength

Proč jsou styrenové termoplasty vhodné pro vstřikování?

Smrštění výrobku

- Co to je smrštění výrobku?
- Jaká smrštění rozlišujeme?
- Semikrystalické versus amorfní termoplasty
- Normy na smrštění (ČSN, ISO, ASTM,)

Styrénové termoplasty pro vstřikování

PŘÍKLADY



OBECNĚ:
Různé díly
domácích
spotřebičů a
spotřební
elektroniky

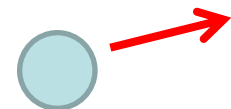
Výroba zpěňovatelného PS

- **Pouze homopolymer**
- **Během suspenzní polymerace se přidá n-PENTAN (b.v. 36 °C)**
- **Ten je zadržen ve výsledném produktu, tzv. PERLIČKÁCH**
- **Omezená skladovatelnost, protože může n-pentan vytékat!**

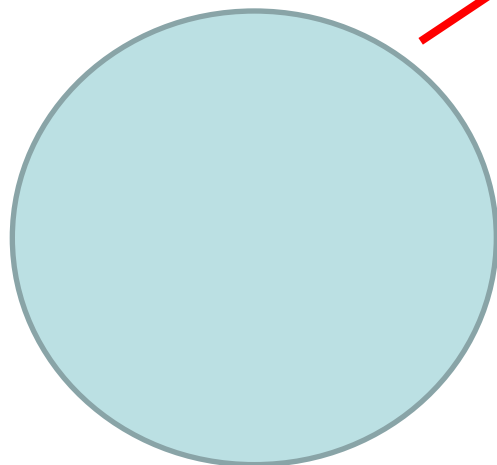
Technologie zpěňování PS

- **Předpěnění,**
– **Zrání**

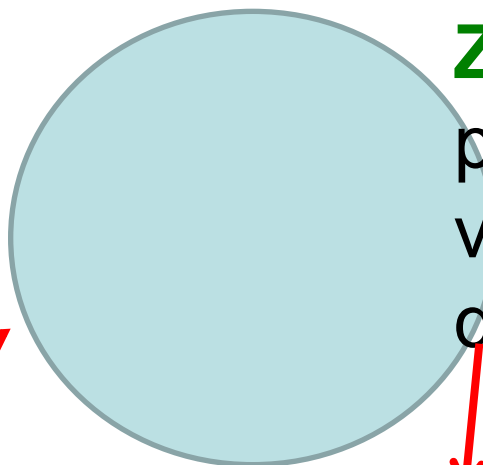
- **Dopěnění**



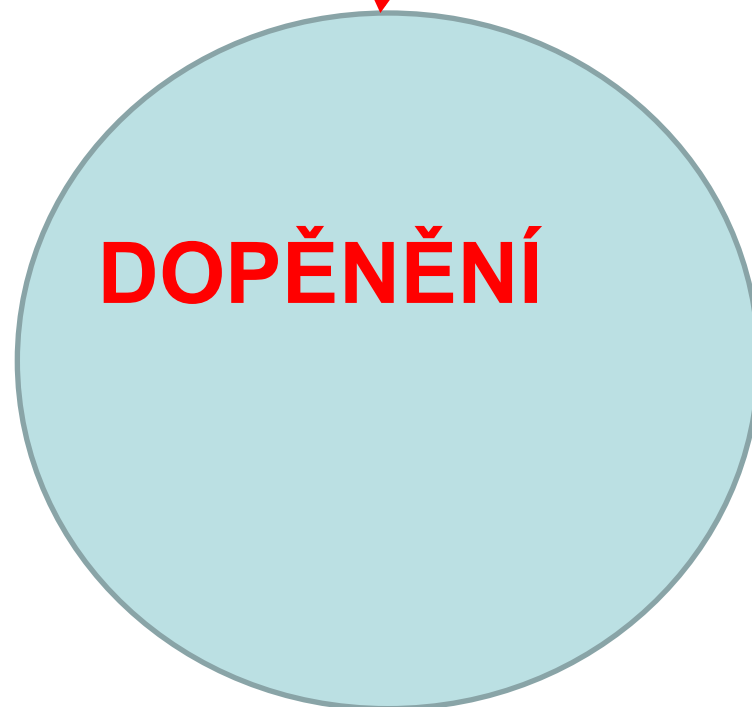
Původní
perlička



Předpěněná částice
(20 – 50x větší
objemově)



ZRÁNÍ >
pentan ven,
vzduch
dovnitř

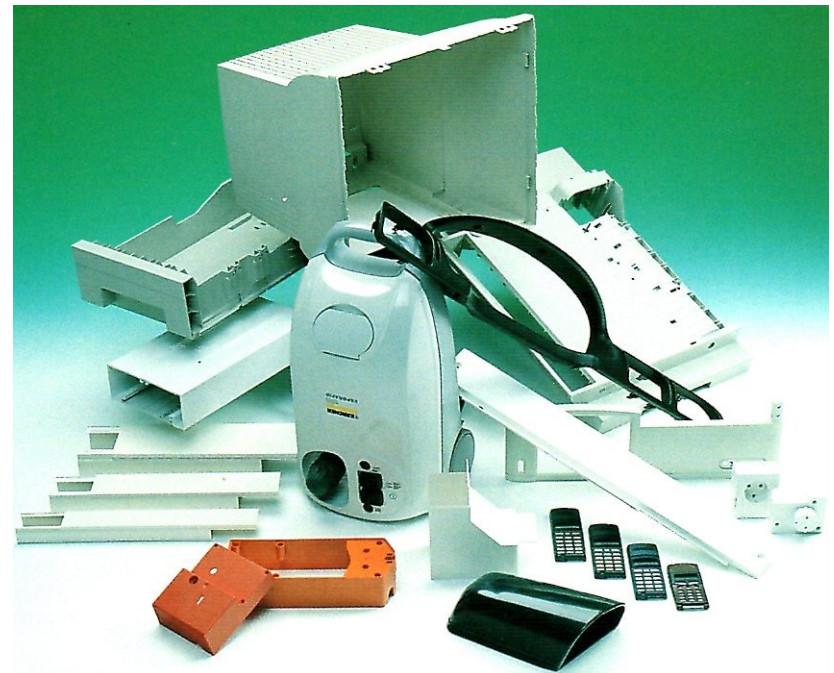
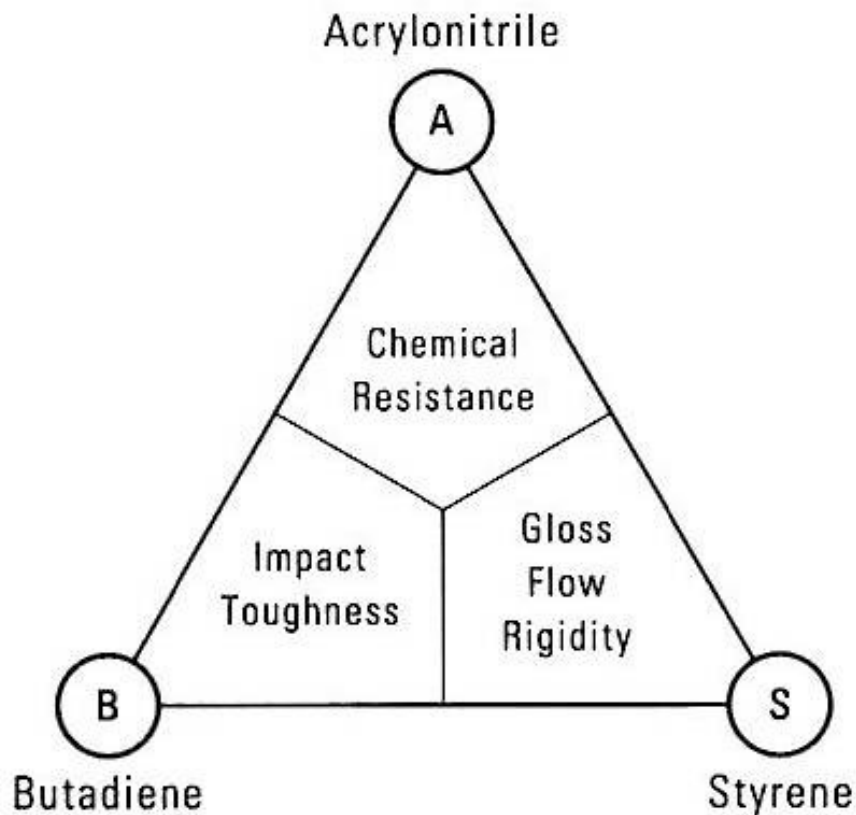


DOPĚŇENÍ

ABS – akrylonitril – polybutadien - styrén

OBECNĚ:

Různé díly domácích spotřebičů a spotřební elektroniky s vyššími nároky na houževnatost



Pokovování ABS

- **Odmaštění**
- **Přeúprava povrchu oxidací > dříve „chromsírovka“, dnes asi peroxid vodíku nebo kyselina fosforečná s KMnO_4 > polární povrch**
- **Nános galvanicky Cu nebo Ag**
- **Chromování**
- **Většina drobných chromovaných dílů do koupelen a na pračkách je chromované ABS!**

Pokovování ABS – příklad

OBEČNĚ:
Různé díly na domácích
spotřebičích a
uzávěrech (příklad
ukázat)



Shower tap and handset

Kopolymer SAN

- **Styrén & akrylonitril**
- **Bloková polymerace**
- **Transparentní**
- **Lepší odolnost k rozpouštědlům**
- **Vyšší**
 - **Tvrdost**
 - **Houževnatost**
- **Plnění skleněnými vlákny**

Kopolymer ASA

- **Styrén & akrylonitril & akrylát (ethyl nebo butyl)**
- **Podobný ABS**
 - **Lepší odolnost proti UV záření**
 - **Vyšší chemická odolnost**
 - **Vyšší tepelná odolnost**
- **Technické díly**
- **Sport – surfová prkna**

Degradace a recyklace PS

- **Degradace – odštěpuje monomer**
 - Když si PRUDCE roztrhnete kelímek z PS, ucítíte STYRÉN > MECHANOCHEMICKÁ DEGRADACE
- **Recyklace – recyklační číslo 6 a/nebo zkratka PS**
 - Chemická > monomer
 - Fyzikální
- **Co má smysl recyklovat**
 - Výpočetní a domácí technika

Vstřikování semikrystalických versus AMORFNÍCH TERMOPLASTŮ

- $c_p = f(T)$ celkem podobné u semi i amorf
- $\Delta H_t =$ u amorf NENÍ! U PP je např. 100 mJ/g u reálných vzorků s KRYSTALINITOU cca. 60 % hmot.

semi tedy musíme napřed teplo dodat a pak toto odebrat!

Lepení PS a jeho kopolymerů 1

- **Rozpouštědla pro PS:**
 - PS je rozpustný v mnoha organických rozpouštědlech
 - Mnohá další rozpouštědla vyvolávají v PS mikrotrhliny, tzv. cracking
- **Lepení rozpouštědly :**
 - Rychle leptající: toluen, chlorbenzen, trichloretylen, dichloretan, chloroform, ...
 - *POMALU* leptající: *metylacetát, etylacetát, metyletylketon, cyklohexan, ...*

Lepení PS a jeho kopolymerů 2

- Lepení lepidly:
 - Roztoky PS a jeho kopolymerů v *metyletylketon* > *plastikové modely letadel*
 - Epoxidová lepidla > přeúprava povrchu oxidací > dříve „chromsírovka“, dnes asi peroxid vodíku nebo kyselina fosforečná s KMnO_4

Lepení zpěněného PS

- Lepení rozpouštědly a roztoky PS: NE
- DISPERZNÍ LEPIDLA:
 - akrylátové,
 - vinylacetátové,
 -
- Dvousložková lepidla
 - Epoxidová, i k lepení na jiné podklady (dřevo, kov, ..)

Co si můžete udělat v laboratorních cvičeních?

- **POLYMERACE STYRÉNU**
 - **SUSPENZNÍ**
 - **EMULZNÍ**
 - **BLOKOVÁ**
- **KOPOLYMERACE styren - maleinanhydrid**
- **CHEMICKÁ RECYKLACE PS**
- **VYPĚŇOVÁNÍ PĚNOVÉHO PS**