

Polymery a plasty v praxi

POLYSTYREN & KOPOLYMERY STYRÉMU

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

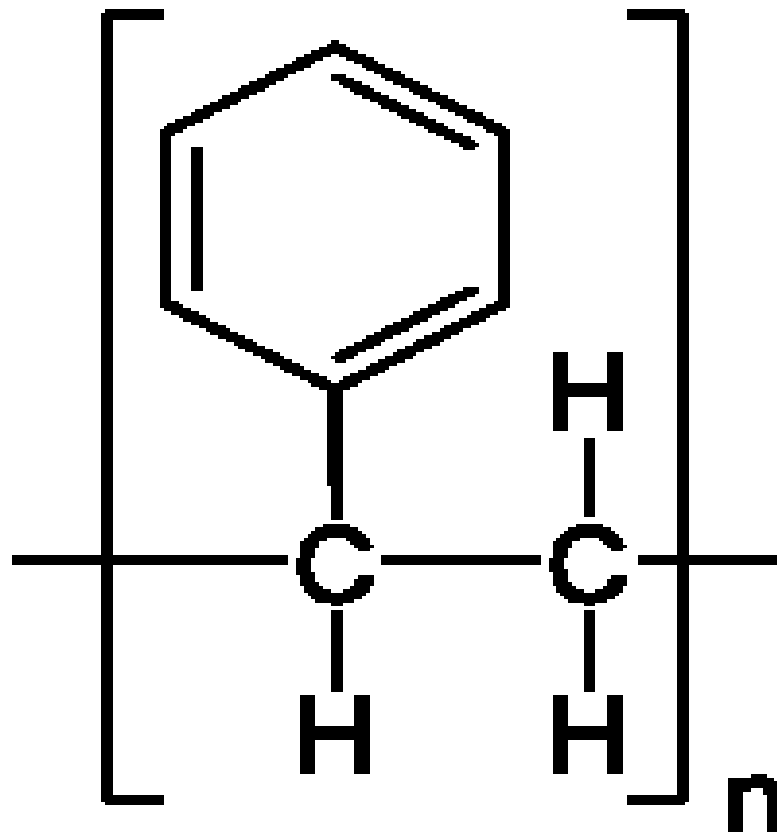
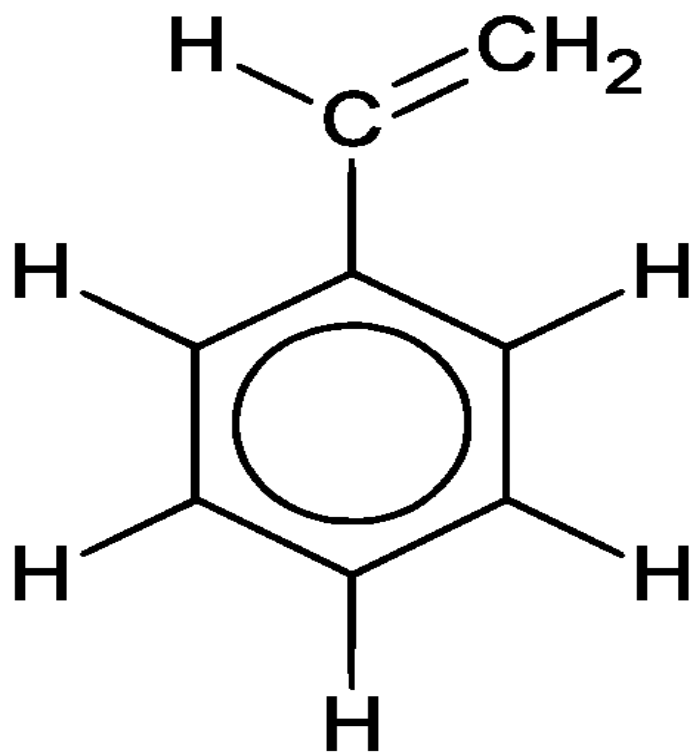
29716@mail.muni.cz

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)



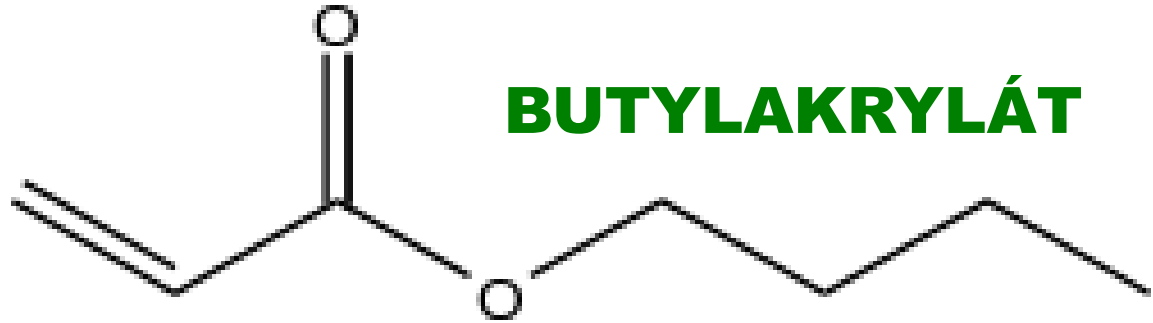
POLYSTYREN - základní informace 2

- **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)

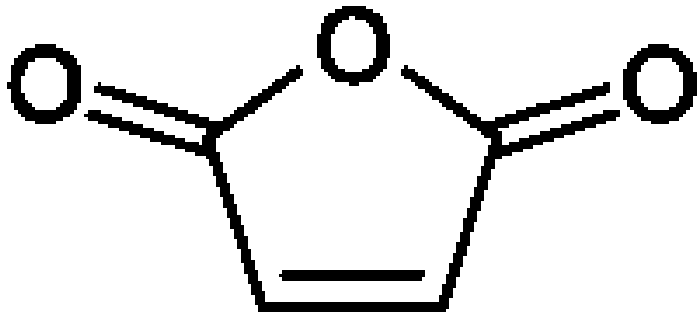
STYREN – nejdůležitější KOMONOMERY



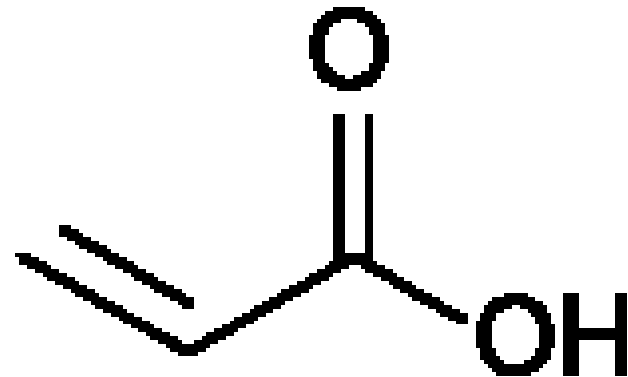
AKRYLONITRIL



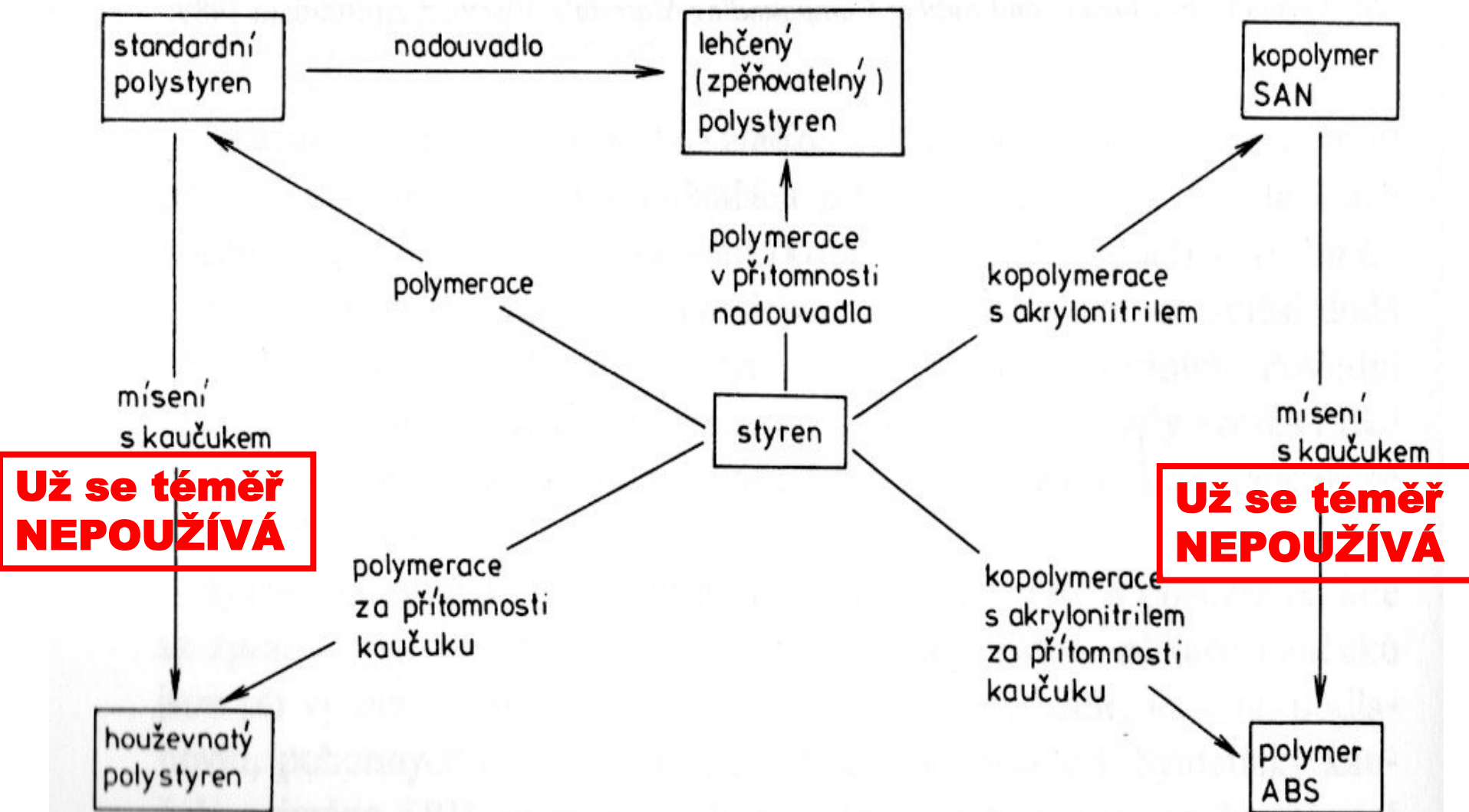
BUTYLAKRYLÁT



MALEINANHYDRID



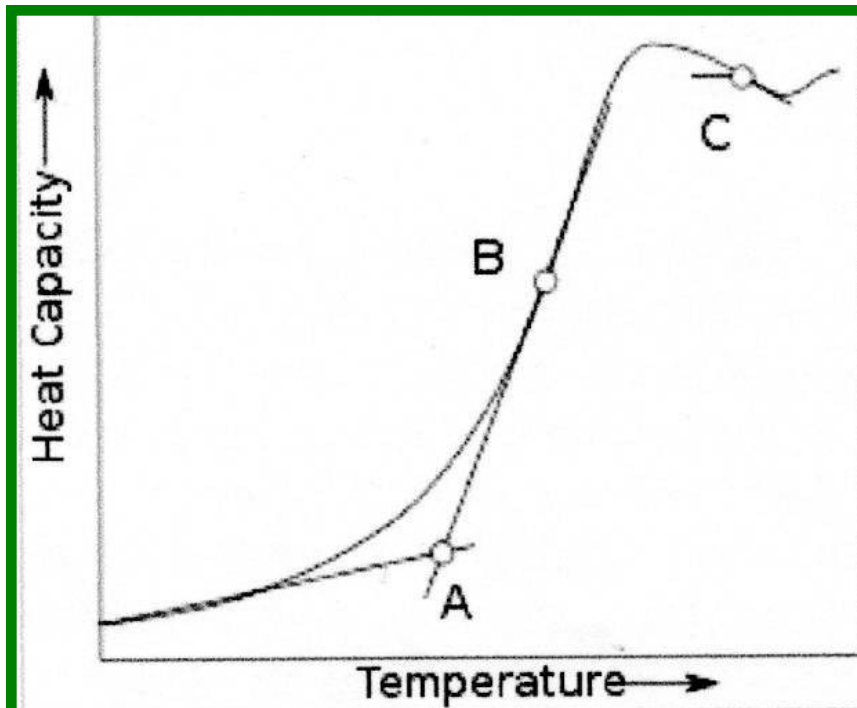
KYSELINA AKRYLOVÁ



Obr. 4.1. Příprava základních skupin polystyrenových plastů

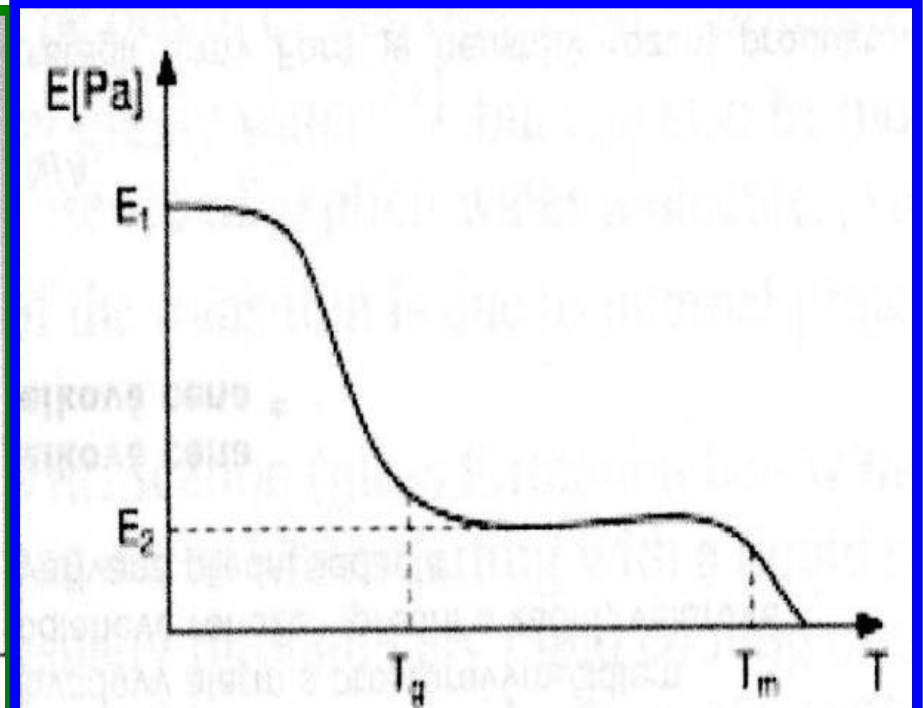
PS - základní informace 3

T_g měřené pomocí DSC



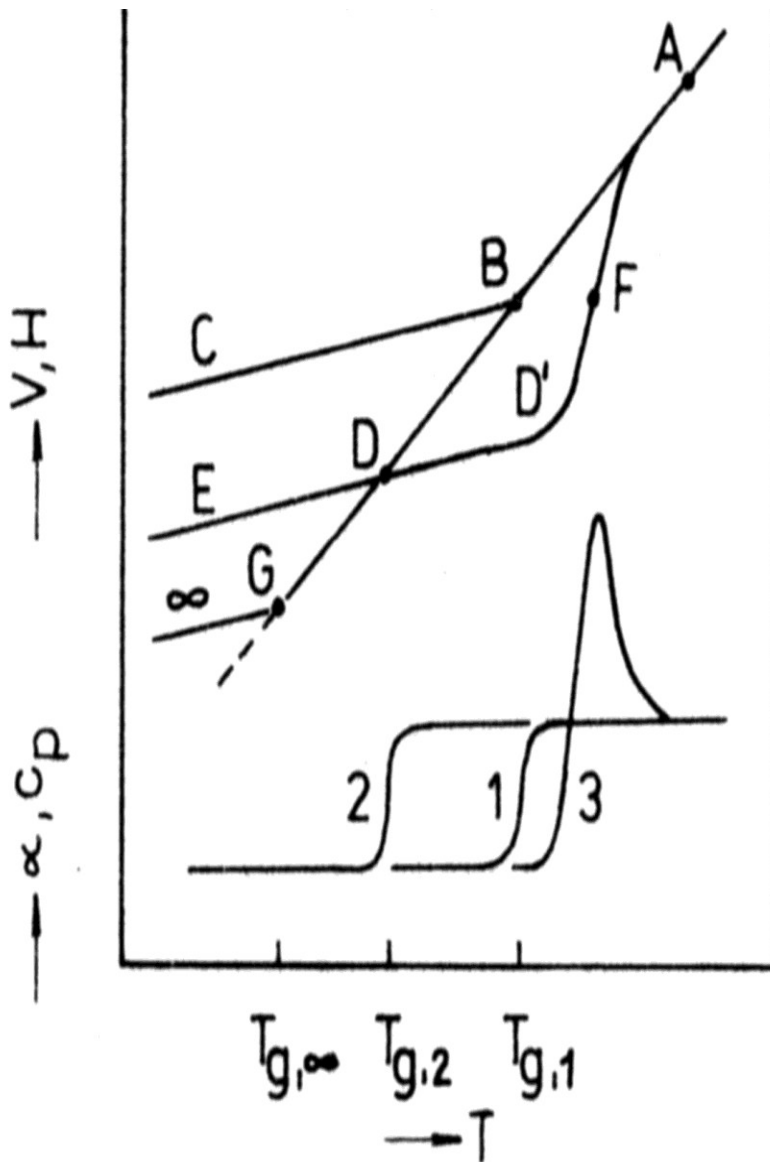
Measurement of T_g by DSC. T_g is the temperature corresponding to point A. [10]

Tuhost versus T_g & T_m



Stiffness versus temperature


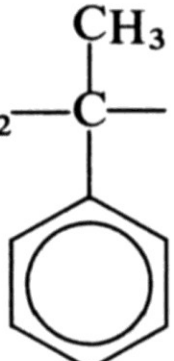
PS T_g - informace 4



Obr. 4.6 Vliv času a teplotně-časové historie zkušební tělesa na objem, entalpii, roztažnost a tepelnou kapacitu v okolí T_g
Rychlé ochlazení: ABC, křivka 1, $T_{g,1}$.
Pomalé ochlazení: ADE, křivka 2, $T_{g,2}$.
Následné rychlé ohřívání: EDD'FA, křivka 3

PS T_g - informace 5

Tab. 23.18. Vliv objemných postranních skupin a kruhů v řetězci na T_g a T_m

Struktura polymeru	T_g °C	T_m °C
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	−70 až −120	138
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	95 až 100	90 až 100
$\text{—CH}_2\text{—C—}$ 	168	170

PS T_g - informace 6

Versuchsbedingungen

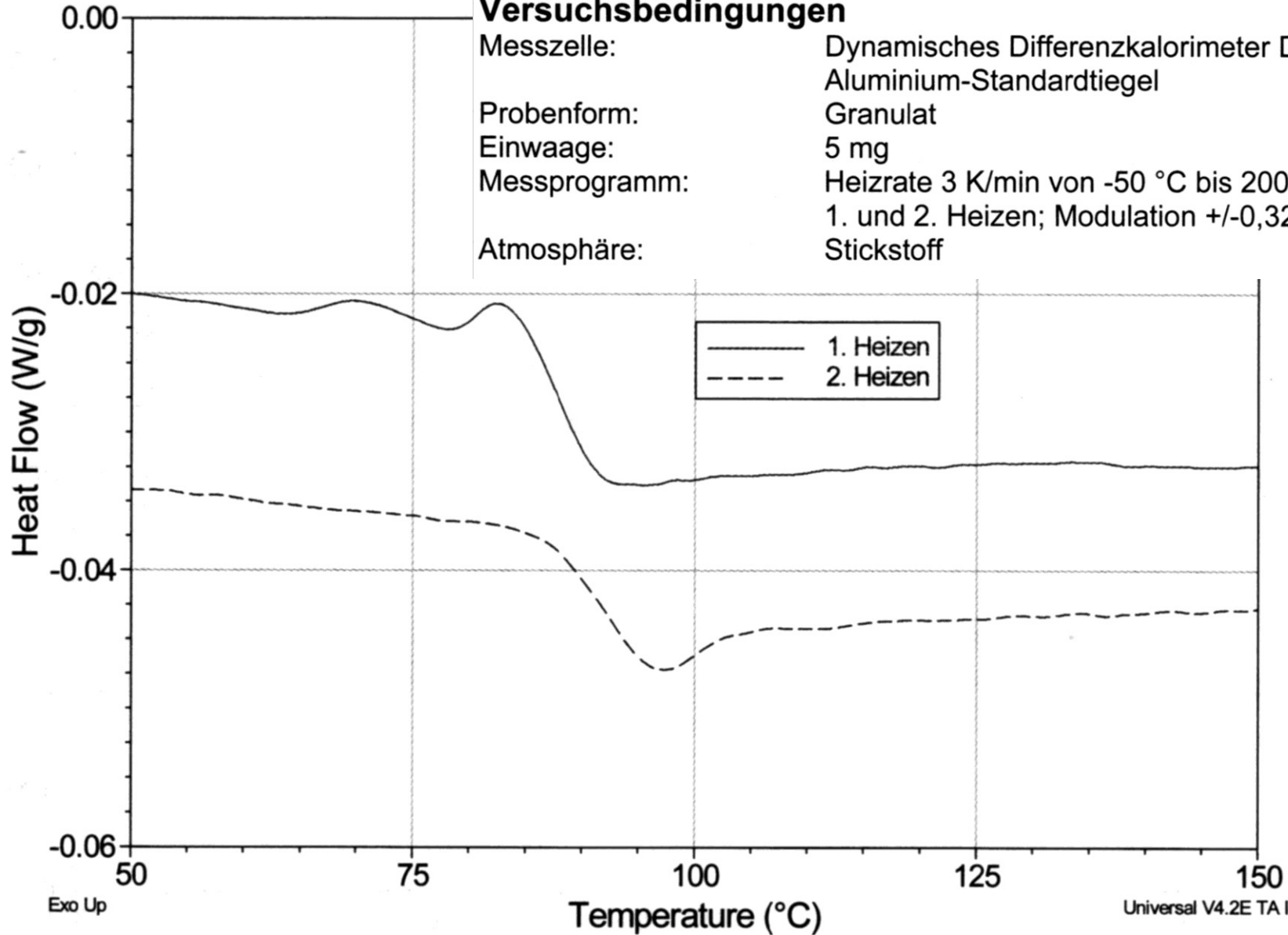
Messzelle: Dynamisches Differenzkalorimeter DSC 2920
Aluminium-Standardtiegel

Probenform: Granulat

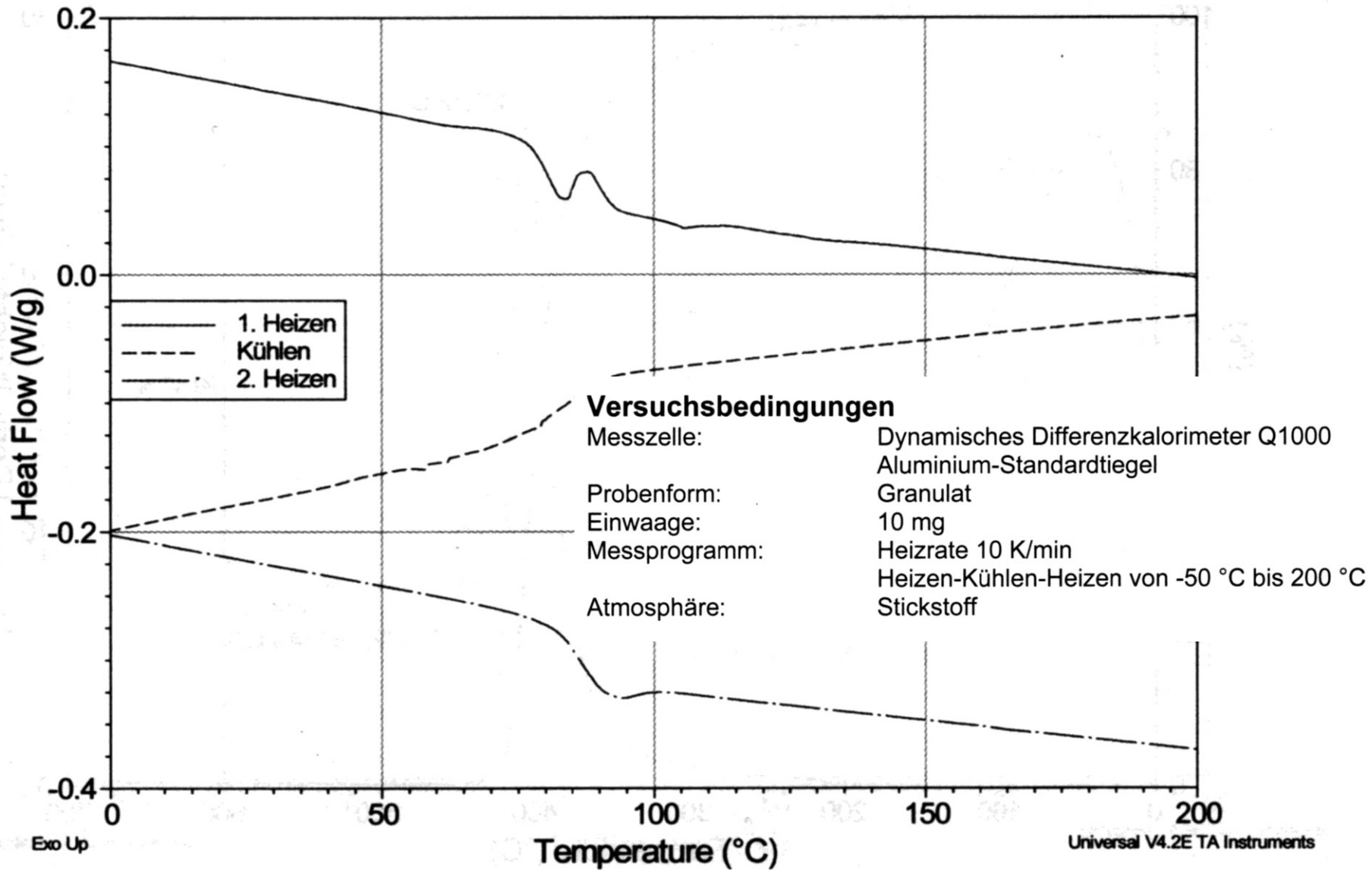
Einwaage: 5 mg

Messprogramm: Heizrate 3 K/min von -50 °C bis 200 °C
1. und 2. Heizen; Modulation +/-0,32 K, 40 sec

Atmosphäre: Stickstoff



PS T_g – informace 7



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

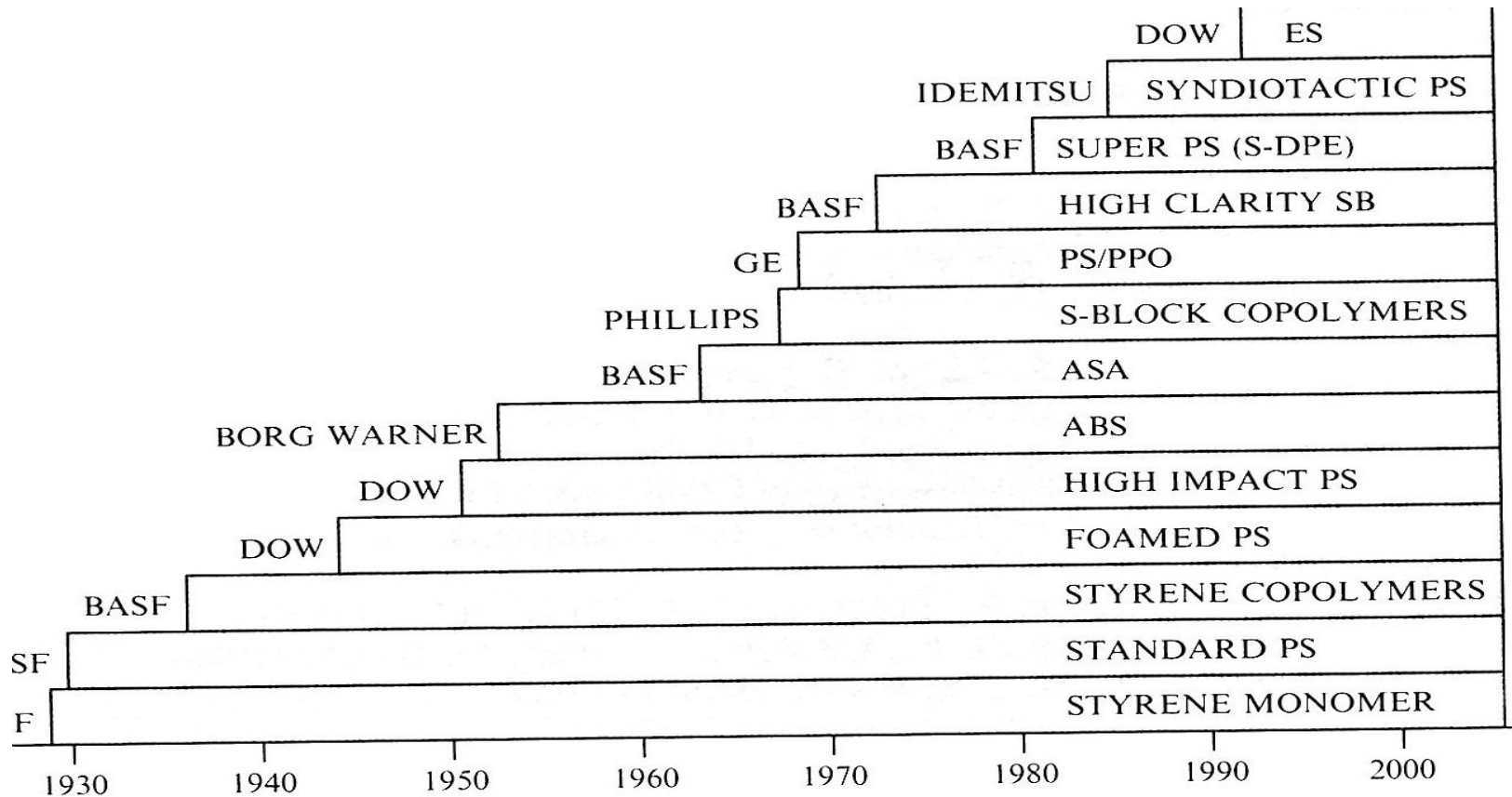


Figure 1.12 Timeline of the development of styrenic polymers (adapted from a BASF document by Franz Haaf, entitled '50 Jahre Polystyrol – Entwicklung', BASF, Ludwigshafen)

Blokový PS – začátky výroby nebyly lehké

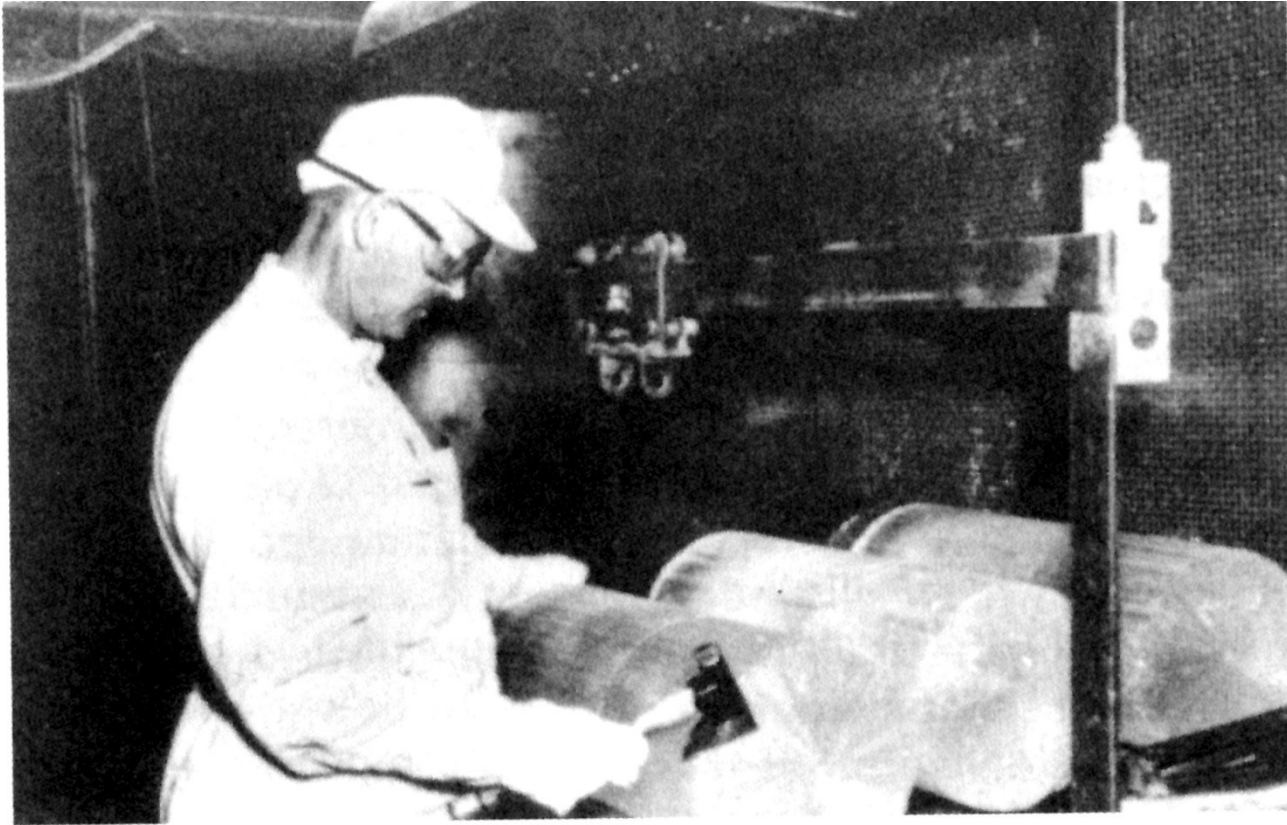
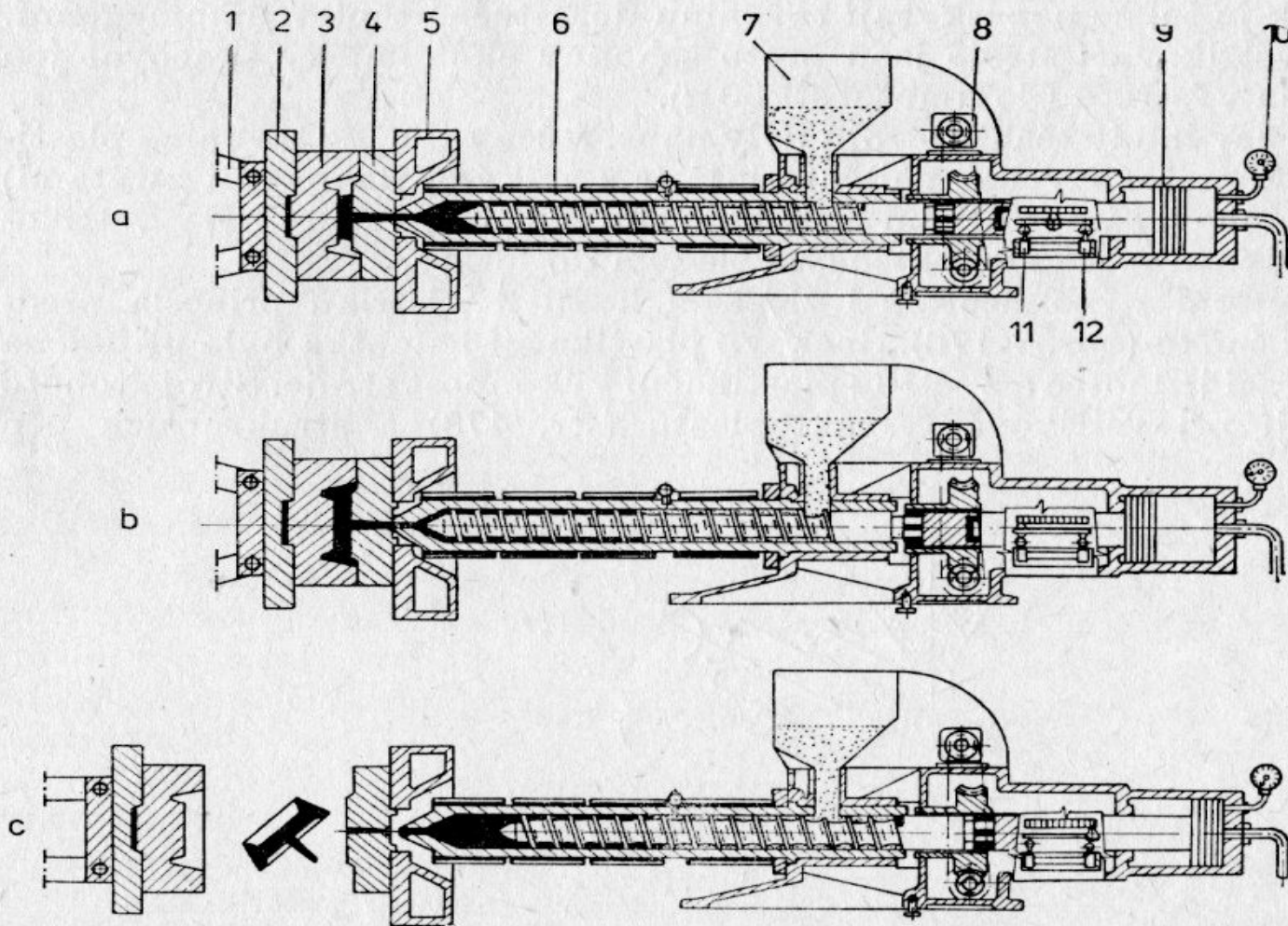


Figure 1.1 Early photograph of the ‘can’ process for the commercial production of polystyrene. This simple process involved filling 10 gallon metal cans with styrene monomer, thermally polymerizing it in heated baths and then grinding the polystyrene cylinders that formed. (courtesy of Dow Chemical Company)

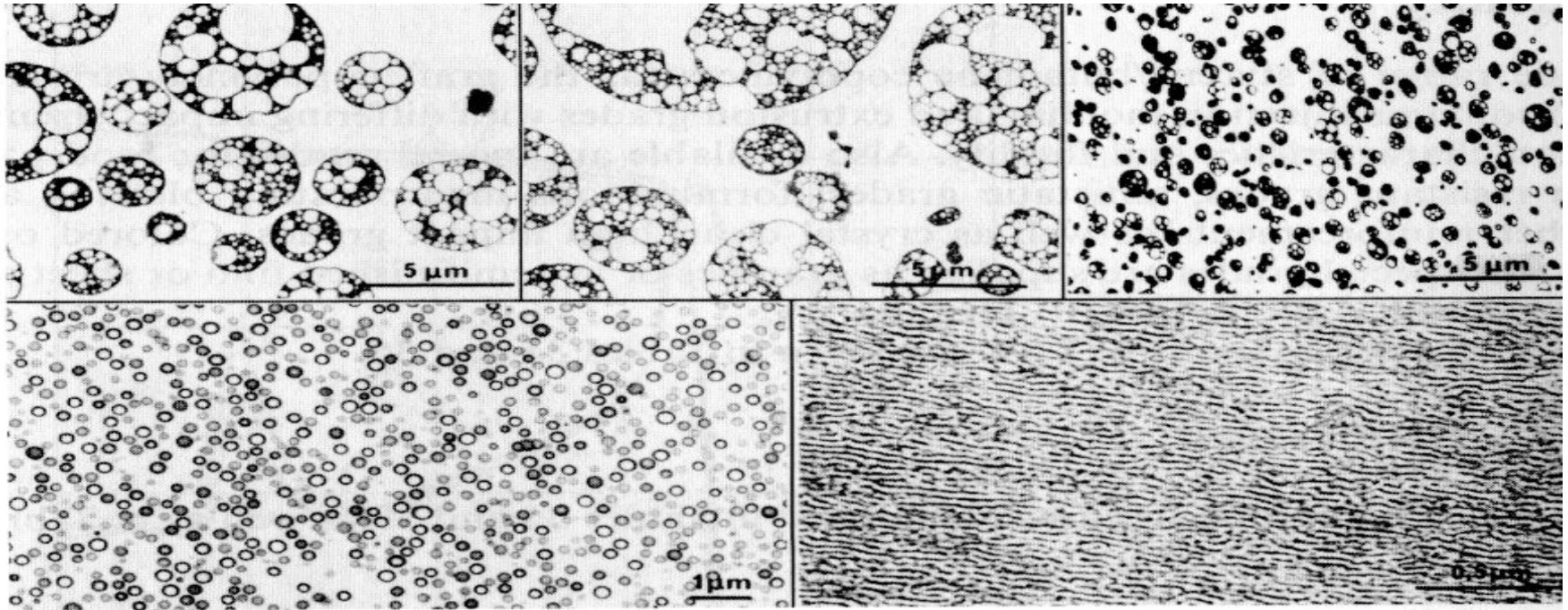
PS – technologie zpracování

- **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

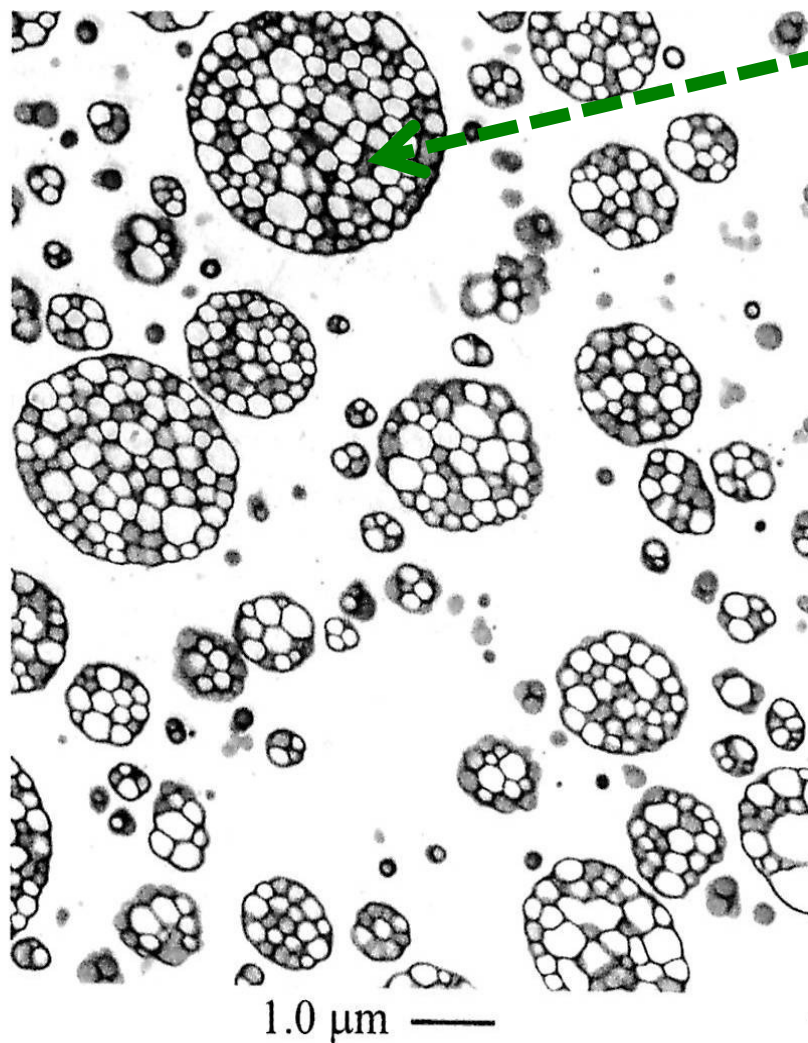
Top right: S/B with high surface gloss

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) - 1

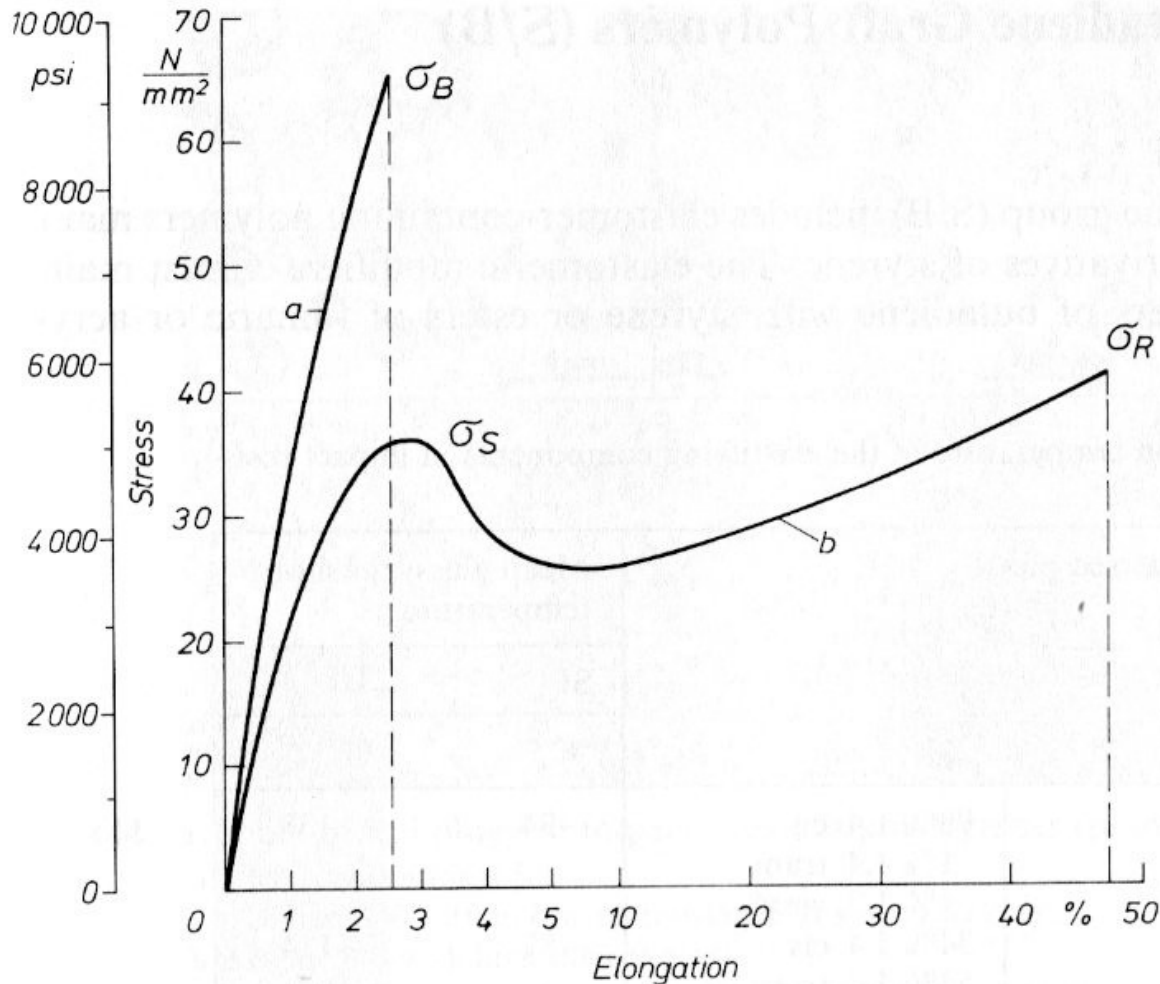


Fig. 143

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

Houževnatý PS (HIPS) versus standardní PS (Crystal clear) - 2

Vlastnost	Normální	Houževnatý
pevnost v tahu (MPa)	55	55
pevnost v ohybu (MPa)	1050	750
poměrné prodloužení (%)	3	15
rázová houževnatost (MPa cm)	28	75
odolnost za tepla podle Martense (°C)	76	71
odolnost za tepla podle Vicata (°C)	102	92
absorpce vody po 7 dnech (%)	0,7	1,5

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

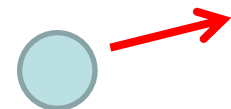
Výroba zpěňovatelného PS

- **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!**

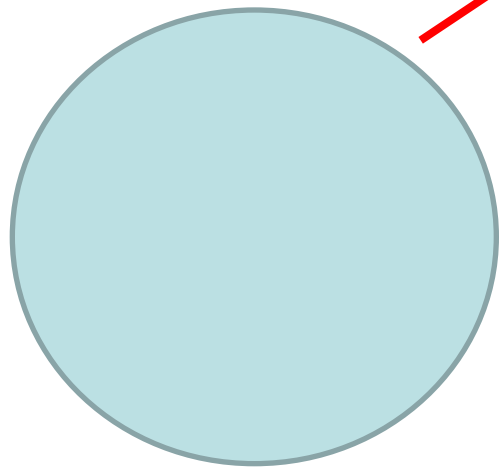
Technologie zpěňování PS

- Předpěnění,
– Zrání

- Dopěnění



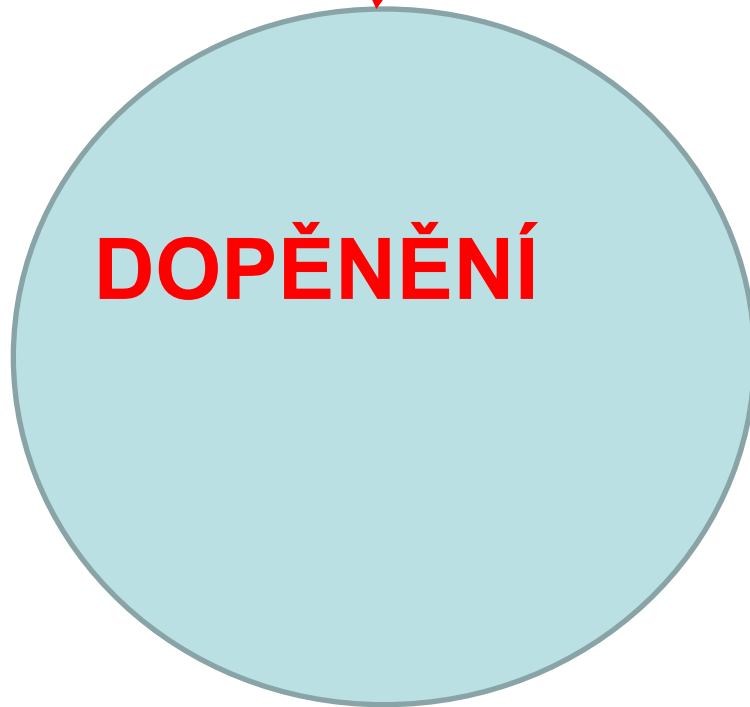
Původní
perlička



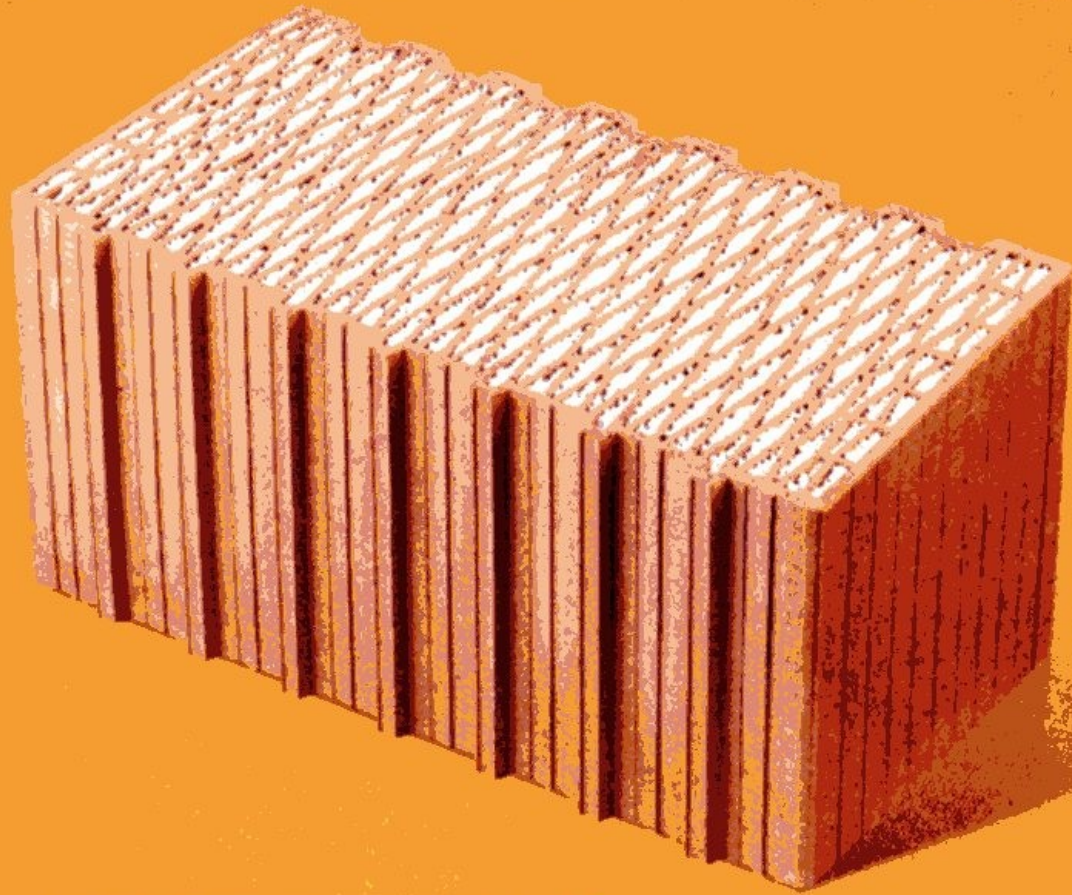
Předpěněná částice
(20 – 50x větší
objemově)



ZRÁNÍ >
pentan ven,
vzduch
dovnitř



DOPĚŇENÍ



HELUZ FAMILY 2in1

– nejlepší tepelněizolační vlastnosti na trhu.
Kompletní cihelný systém HELUZ řeší celou
hrubou stavbu. A nebudete muset zateplovat.
Už nikdy.

5. 3. 2018

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
POLYSTYRÉN 5_2018

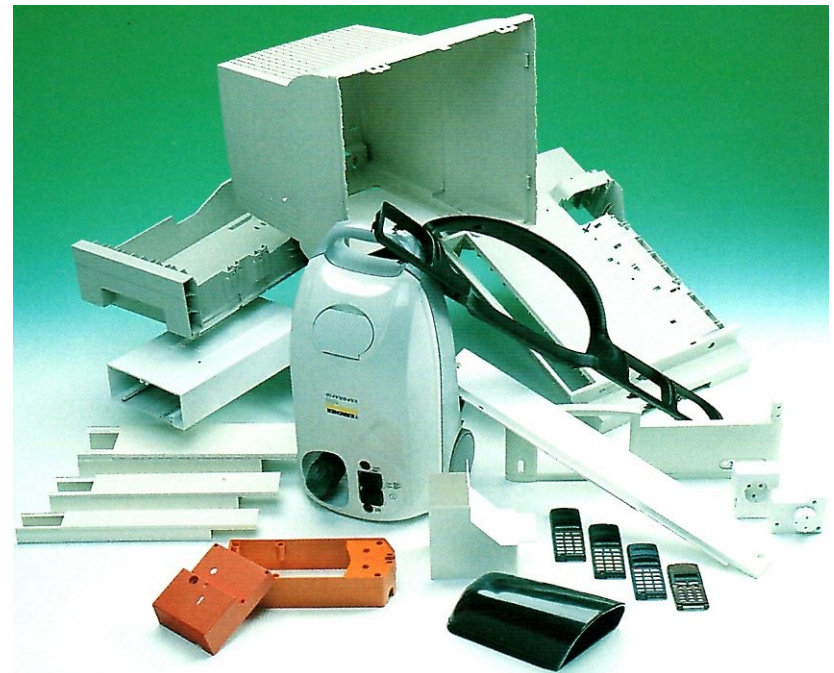
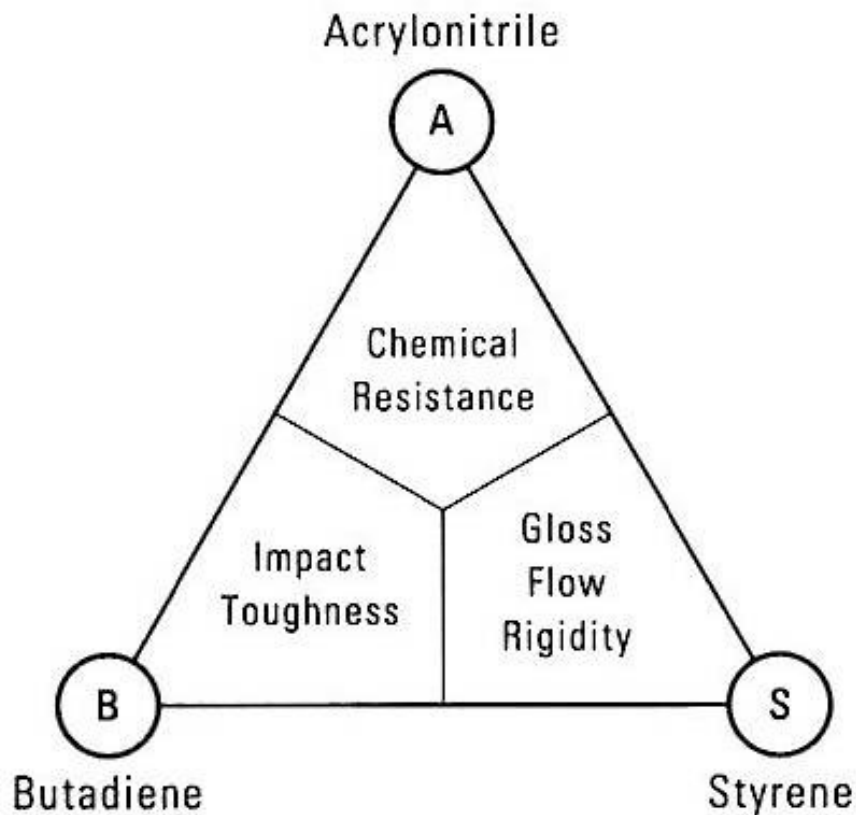
**PĚNOVÝ
PS (EXPS)
- zvýšení
tepelné
izolace
dutých
cihel**

27

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

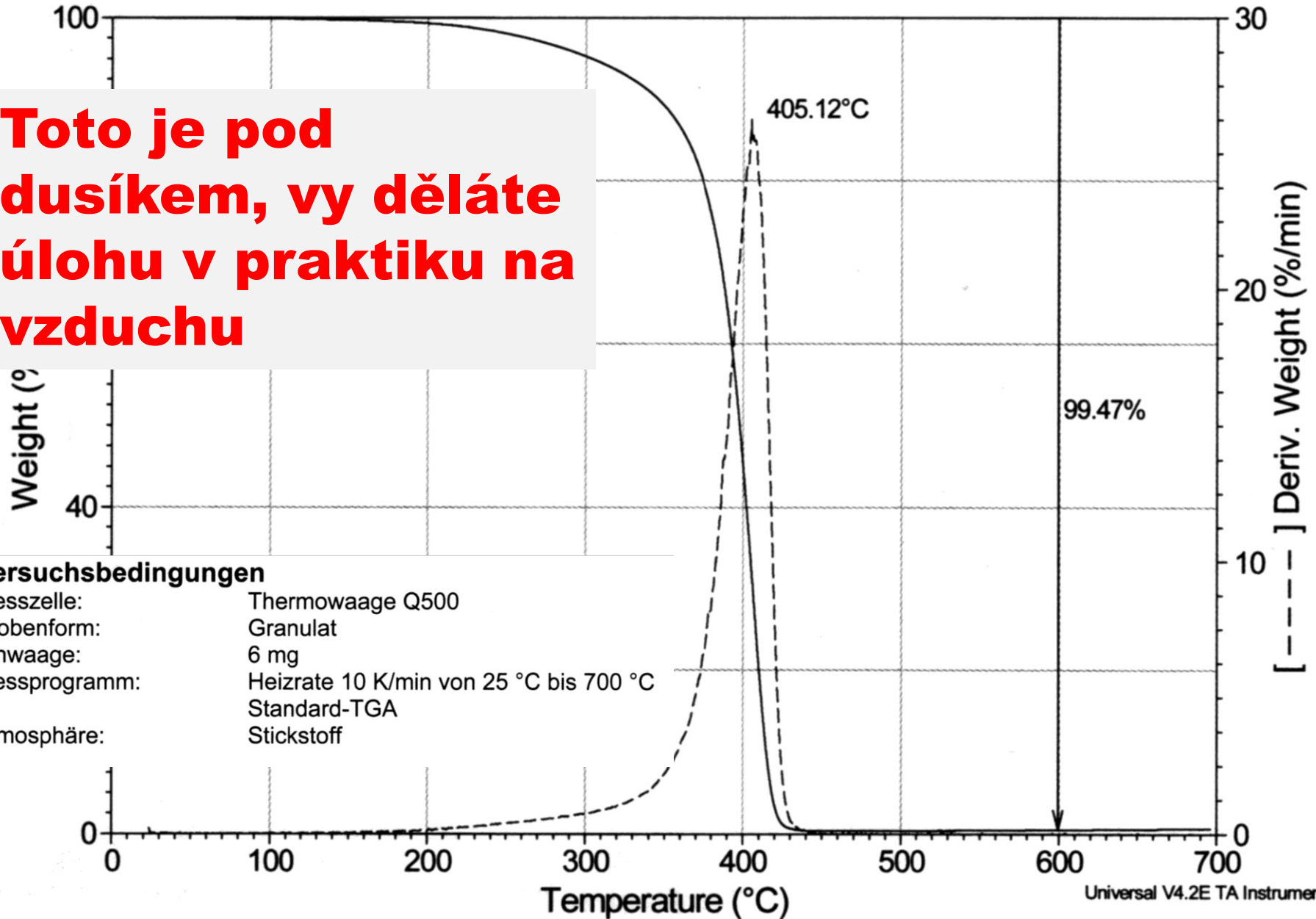
- Lepení rozpouštědly a roztoky PS: NE
- DISPERZNÍ LEPIDLA:
 - akrylátové,
 - vinylacetátové,
 -
- Dvousložková lepidla
 - Epoxidová, i k lepení na jiné podklady (dřevo, kov, ..)

Co si můžete udělat v laboratorních cvičeních?

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

Termický rozklad = chemická recyklace

**Toto je pod
dusíkem, vy děláte
úlohu v praxi na
vzduchu**



Versuchsbedingungen

Messzelle: Thermowaage Q500
Probenform: Granulat
Einwaage: 6 mg
Messprogramm: Heizrate 10 K/min von 25 °C bis 700 °C
Standard-TGA
Atmosphäre: Stickstoff