

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 117

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴

C 08 L 23/12

(21) PV 334-88.T

(22) Přihlášeno 19 01 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 17 07 90

(75)

Autor vynálezu

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr.,

JANČÁR JOSEF RNDr., BRNO

RYBNÍKÁŘ FRANTIŠEK doc.ing.CSc., GOTTWALDOV

(54)

Polypropylen se zrychlenou krystalizací

(57)

Zrychlení krystalizace polypropy-
lenu a zlepšení jeho vlastností se do-
sahuje přidavkem polypropylenu modifi-
kovaného kyselinou akrylovou již při
koncentracích kyseliny akrylové 10^{-4}
až 10^{-1} % hmotnostních, vztaženo na
veškerý polypropylen.

Vynález se týká polypropylénu (dále PP), jehož rychlost krystalizace je přidáním vhodných substancí výrazně zvýšena.

PP patří mezi tak zvané semikrystalické polymery, u nichž při ochlazení taveniny přechází polymer v menší či větší míře do krystalické fáze. Při krystalizaci jsou vytvářeny z primárních zárodků větší nadmolekulární útvary zvané sférolity. Tato nadmolekulární struktura významně ovlivňuje nejen řadu fyzikálních vlastností materiálu (např. tuhost, čírost fólií, ale i vlastnosti zpracovatelské, např. délku zpracovatelského cyklu a izotropnost výstřiků.

Je známo, že schopnosti zvyšovat počet primárních zárodků, a tím i rychlost krystalizace, se vyznačuje řada látek známých jako nukleační činidla. I když přesný teoretický výklad jejich účinku není dosud zcela jasný, nabývá jejich užití na významu.

Mezi nukleační činidla (dále bude používáno označení NA) pro PP patří kyselina benzoová a kyselina ftalová, jejich soli a deriváty, např. ftalimid draselný, dále řada organických pigmentů ftalocyaninového typu, např. Red 144 a Green 7.

Nukleační činidla mohou vedle rychlosti krystalizace ovlivňovat i krystalickou modifikaci PP, jak je popsáno např. v patentu DE č. 36 10 644A. V tomto patentovém spisu je popsáno použití směsi organických kyselin, jejich solí a oxidů kovů. Směr organických barviv je popsána v patentovém spisu AT č. 8 403 229.

Pro ovlivnění transparence fólie je často používán koloidní oxid křemičitý (SiO_2) s velmi jemnou velikostí částic, jak je popsáno např. v JP č. 7 018 747, kde je SiO_2 použit ve směsi s malým podílem vrstevnatého plniva (podobně i JP č. 7 053 747).

Nukleační činidla jsou používána pro zvýšení tuhosti směsí PP se zhouževnačujícími polymery (EVA kopolymer, EPDM kaučuk), což je popsáno v JP č. 5 071 736.

Pro dobrý účinek nukleačního činidla je nutné dokonaleji v polymeru dispergovat. Kromě mletí na jemné prášky se NA používají ve formě roztoků, které se nanášou na prášek PP a rozpouštědlo se odpaří. To je popsáno v patentu US č. 4 184 026, kde je benzoát sodný nanášen ve formě roztoku v etanolu.

Nukleační činidla lze kombinovat s mazivy, jak je popsáno v JP č. 5 4 144 462, kde se jedná o kombinaci benzoátů a solí či deriváty kyseliny stearové.

Soli kyseliny fenylsalicylové jsou popsány v japonském patentovém spisu JP č. 5 3 055 353.

Nukleační činidla lze kombinovat i s částicovými či vláknitými plniv, kde vyšší účinek představuje zvýšení tuhosti.

Patent firmy US č. 3 77 3741 popisuje použití síranu draselného, a to buď jako prášku či nánosů z vodného roztoku.

Zvýšeného účinku lze podle EP č. 85 968 dosáhnout kombinací karboxylové kyseliny a alumosilikátů.

V nedávné době se neobyčejně rozšířily nukleační systémy využívající derivátů sorbitolu (např. US č. 3 207 735, US č. 3 207 337). O těchto systémech je ilustrativně pojednáno i Carrolem v časopise Modern Plastics Int, (č. 9 ročník 1984).

Ve všech výše uvedených případech se jedná o použití činidel, která jsou polyolefinům chemicky cizorodá a nízkomolekulární. Před zpracováním je nutno tato činidla v polymeru dispergovat na vhodnou velikost částic.

V běžném polymeru, PP nevyjímaje, je přítomno velké množství heterogenních částic, které by mohly z hlediska velikosti být heterogenními centry primární nukleace. Polyolefiny mají však nepolární charakter a jejich interakce s silně polárními heterogenitami, jakými jsou zbytky katalytických systémů, je nedostatečná. Tyto polární sloučeniny se proto nestávají aktivními centry heterogenní nukleace. Vnesení polárních skupin na mole-

kuly PP by tedy mohlo vytvářet místa se zvýšenou interakcí a heterogenitami, tudíž i nukleačně aktivní. Takové polární skupiny lze do PP vnést kopolymerací, účelnější je, vzhledem k charakteru katalyzátorů používaných při polymeraci propylénu modifikace hotového polymeru, za vzniku roubovaných kopolymerů. Zvlášť významné jsou roubované kopolymery PP s kyselinou akrylovou (AA), které se vyznačují velmi dobrou adhezí k polárním povrchům.

Roubované kopolymery PP s AA se používají při výrobě kompozitů PP s plnivý a skleněnými vlákny v koncentracích roubovaného monomeru ve směsi 10^0 až 10^1 % hmotnostních.

Nyní se zjistilo, že přídavek PP roubovaného AA k nemodifikovanému PP urychluje jeho krystalizaci a mění jeho fyzikální vlastnosti již v koncentracích, které jsou hluboko pod rozsahem běžného použití.

Předmětem vynálezu je polypropylen a jeho směsi s plnivý, stabilizátory a jinými zpracovatelskými přísadami, který obsahuje přísadu polypropylenu modifikovaného kyselinou akrylovou, přičemž koncentrace kyseliny akrylové, vztaženo na veškerý polypropylen, je 10^{-4} až 10^{-1} % hmotnostních.

Zrychlení krystalizace PP pomocí kyseliny akrylové by sice bylo teoreticky možné provést roubováním daného množství MA přímo na celou hmotu polymeru. Tento postup by však vyžadoval velmi přesnou práci, navažování nízkých dávek aditiv a jejich dokonalou homogenizaci. Složitě výrobní zařízení by bylo vázáno zbytečně velkými zpracovávajícími objemy hmoty.

Naproti tomu při použití kopolymerů PP s AA se tento kopolymer přidává k PP v poměrech obvyklých pro směšování různých složek polymerních směsí.

Kopolymer PP s AA lze připravit různými způsoby, s výhodou podle AO č. 227 840. Koncentrace AA naroubovaného na řetězce PP se může pohybovat v širokých mezích 0,05 až 5 % hmotnostních. Podle této koncentrace se potom volí podíl mezi polypropylenem a kopolymerem v konečné směsi.

PP roubovaný AA může být přidáván ve formě prášku či granulí k základnímu PP opět ve formě prášku či granulí a z této směsi mísením v tavenině vytvářena kompozice. Tuto lze ovšem vytvářet i mísením roztoků výše uvedených složek.

Dále uvedené příklady objasňují vynález, díly a % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Krystalizace byla prováděna tímto postupem:

Z granulí byla vylisována deska o tloušťce 2 mm. Z ní byl vyříznut díl o rozměru 10 x 20 mm, zabalen v hliníkové fólii a vložen do temperovaného bloku. Zde byl taven 10 minut při 220 °C a pak rychle ochlazen na заданou teplotu krystalizace. Detekce krystalické fáze byla prováděna na základě intenzity difraktovaného RTG záření (Cu K). Poločas krystalizace τ je čas odpovídající polovině intervalu mezi intenzitami taveniny a vzorku po skončení krystalizace.

Použité suroviny:

Polymer I

Izotaktický polypropylen práškový s indexem izotakticity 97,5 s indexem toku taveniny 2,8 g/10 minut /podle ČSN 640 861/

Stabilizátor I

2,6 ditercbutyl-4-metylfenol

Zpracovatelská přísada I

Stearát vápenatý

Příprava jak výchozího neaditivovaného materiálu i jeho směsí byla prováděna na jednošnekovém extruderu s průměrem válce 19,1 mm a poměrem délky šneku (L) k jeho průměru (D) rovnému 20. Kompresní poměr šneku byl 4 : 1. Otáčky šneku činily 80 otáček/minutu.

Teploty byly nastavovány ve dvou zónách podél šneku a na vytlačovací hlavě a jsou specifikovány v jednotlivých příkladech.

Polymer II

Roubovaný kopolymer polypropylenu a kyseliny akrylové obsahující 5 % kyseliny akrylové (podle analýzy infračervenou spektroskopií) byl připraven podle AO č. 227 840. Index toku taveniny 20 g/10 minut.

Polymer III (základní materiál)

V planetovém mísiči byla připravena prášková směs z polymeru I /100 dílů/, stabilizátoru I /0,15 dílu/ a zpracovatelské přísady I /0,1 dílu/. Tento materiál byl extrudován za teplot /od násypky k hlavě/ 210, 230 a 230 °C. Vyrobený granulát měl index taveniny 3,1 g/10 minut.

Rychlost krystalizace tohoto materiálu byla měřena při 135 °C a 139 °C a byly získány tyto poločasy krystalizace 32,4 min (při 135 °C a 72,3 minut při 139 °C).

Příklad 1

Základní materiál III a polymer II byly pomlety na nožovém mlýnu. Pak byla na planetovém mísiči připravena směs těchto prášků, a to 100 dílů polymeru III a $2 \cdot 10^{-3}$ dílu polymeru II. Koncentrace kyseliny akrylové tak činila 10^{-4} %. Směs byla extrudována za podmínek jako v příkladu 1. Produkt měl index toku taveniny 3,25 g /10 minut a poločasy krystalizace 21,1 minut při 135 °C (a 51,6 minuty při 139 °C).

Příklad 2

Granulát základního materiálu III (100 dílů), koncentrace kyseliny akrylové byla 10^{-1} % (10^{-1} dílu polymeru II). Směs byla extrudována za podmínek jako v příkladu 1. Produkt měl index toku taveniny 3,28 g/10 minut a poločasy krystalizace 3,3 minuty (při 135 °C) a 6 minut (při 139 °C).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polypropylen se zrychlenou krystalizací a jeho směsí s plnivý, stabilizátory a jinými zpracovatelskými přísadami vyznačující se tím, že obsahuje přísadu polypropylenu modifikovaného kyselinou akrylovou, přičemž koncentrace kyseliny akrylové je 10^{-4} až 10^{-1} % hmotnostních, vztaženo na veškerý polypropylen.