

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 272

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 5295 - 87.B
(22) Přihlášeno 13 07 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
C 08 L 23/06

(75)
Autor vynálezu

BINKO JAN ing. NERATOVICE,
HOUDA JAROSLAV ing., TIŠICE,
LEGEZA VASIL ing., LITVÍNOV,
ŠABAT RENÉ, MOST,
DANĚČEK JAROSLAV RNDr. CSc., NERATOVICE

(54) Směs na bázi lineárního polyethylenu

(57) Řešení se týká směsi na bázi lineárního polyethylenu obsahující 8 až 12 hmotnostních dílů sazí na 100 hmotnostních dílů lineárního polyethylenu a stabilizované 0,05 až 0,3 hmotnostní díly stabilizátoru na bázi organického fosfitu a 0,1 až 0,75 hmotnost. díly stabilizátoru obsahujícího síru.

Vynález se týká směsi na bázi lineárního polyetyleny v antistatické úpravě.

Antistatická úprava polyetyleny se docílí nejčastěji přísadou sazí a velkým měrným povrchem. Tento materiál se používá zejména pro výrobu přepravních nádob na hořlaviny a výbušniny, kde je třeba zamezit možnosti vzniku jiskry způsobené výbojem statické elektřiny. Ze stejného důvodu je antistatická úprava vyžadována v případě potrubí a předmětů, určených k instalaci do prostředí s nebezpečím výbuchu. Výboj statické elektřiny může poškodit též citlivé elektronické prvky.

Podle ČSN č. 332 030 je pro potlačení možnosti nabíjení statickou elektřinou nezbytné snížit povrchový elektrický odpor materiálu na hodnotu menší než $10^9 \Omega$.

Tyto nízké hodnoty elektrického odporu nelze dosáhnout přísadou běžných antistatik. Známým prostředkem pro snížení elektrického odporu plastů jsou saze.

Je známo, že nejúčinnějším typem sazí z hlediska snižování elektrického odporu plastu jsou saze s měrným povrchem BET 500 až 1 200 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Tento typ sazí lze vyrobit parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparních směsí. Vzhledem k použité surovině a způsobu výroby obsahují tyto saze sloučeniny vanadu, niklu, železa, síry a dalších prvků.

Obsah stopových prvků v sazích je příčinou jejich chemické aktivity, které ovlivňuje termooxidační chování a síťování polyetyleny.

Pro dosažení dobrých zpracovatelských vlastností polyetyleny obsahujícího saze, je nezbytná přítomnost speciálních stabilizátorů, schopných potlačovat termooxidaci polymeru. Známé je např. použití derivátů p-fenylendiaminu, nebo difenylamidu. V některých případech však jejich funkce jako stabilizátorů selhává.

Uvedené nevýhody řeší směs na bázi lineárního polyetyleny s povrchovým el. odporem menším než $10^4 \Omega$ a vnitřním odporem menším než 100 $\Omega \cdot cm$, která je tvořena 100 hmotnostními díly lineárního polyetyleny s hustotou 0,94 až 0,96 g/cm^3 , indexem toku MFI při 190 $^{\circ}C/21,2 N$ max. 0,6 a při 190 $^{\circ}C/212 N$ min. 4 $g/10 min.$ a 8 až 12 hmotnostními díly sazí s měrným povrchem BET min. 800 m^2/g , pH vodného výluhu má 6 až 8,5 a obsah popela max. 1 % hmot. a je stabilizována sloučeninami na bázi organického fosfitu v množství 0,05 až 0,3 hmotnostních dílů a stabilizátorem obsahujícím síru v množství 0,1 až 0,75 hmotnostního dílu. Návrh použít tyto stabilizátory vycházel z toho, že bylo zjištěno, že funkce stabilizátoru souvisí s pH vodného výluhu sazí. Pro stabilizaci směsí lineárního polyetyleny a sazí, jejichž vodný výluh reagoval kyselé, se neosvědčily sloučeniny na bázi organických fosfitů.

Ke vzrůstu hodnoty pH vodného výluhu sazí dochází při změnách technologických podmínek výroby sazí. Vzrůst pH je zpravidla provázen snížením obsahu síry v sazích. Tato skutečnost vedla k myšlence použít pro stabilizaci polyetyleny se sazemi stabilizátor, který obsahuje ve své molekule síru.

Jako organický fosfit se použije buď tris(nonylfenyl)fosfit, nebo dialkylpentaerytyltyldifosfit, nebo tris(2,4-ditercbutyl)fenylfosfit, nebo směs arylsubstituovaných trifenylfosfitů a jako sírná sloučenina je použit buď dialkylester kyseliny thiodipropionové, kde alkyl je nasycený uhlovodíkový řetězec obsahující 8 až 18 uhlíkových atomů, nebo dialkyldisulfid, kde alkyl je nasycený lineární uhlovodíkový řetězec, obsahující 12 až 18 uhlíkových atomů. Kromě těchto přísad může směs obsahovat přísady pro zlepšení disperze sazí a zinečnaté, parafinické vosky a oleje, montánní vosky a vosky na bázi glycerinmonostearátu.

Pro zvýšení houževnatosti a snížení tuhosti může směs obsahovat přísadu etylen-propylen-dienového kaučuku, nebo etylen-propylenového kaučuku.

Uvedené stabilizátory použité k antistatické úpravě směsí na bázi lineárního polyetyleny vykazují v přítomnosti sazí synergický účinek. Jedná se o saze vyrobené parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsí. Tyto saze mají měrný povrch měřený absorpcí dusíku nejméně 800 $m^2 \cdot g^{-1}$, obsah popela nejvíce 1 % a pH vodného výluhu v rozmezí 6 až 8,5.

Na obr. 1 je uvedena závislost indukční periody termooxidace lineárního polyetylenu, obsahujícího 10 % sazí s pH vodného výluhu 8 a měrným povrchem cca $850 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na obsahu tris(nonylfenyl)fosfitu (TNPP) a distearylthiodipropionátu (DSTDP). Tuto závislost znázorňuje křivka 1. Křivka 2 znázorňuje závislost indukční periody na obsahu směsi na bázi arylsubstituovaných trifenylofosfitů (AO 6) a distearylthiodipropionátu (DSTDP). Křivka 3 znázorňuje závislost indukční periody termooxidace na obsahu tris(nonylfenyl)fosfitu v kombinaci s distearyldisulfidem. Průběhy křivek ukazují, že stabilizátory na bázi organických fosfitů vykazují v kombinaci s estery kyseliny thiodipropionové, nebo s dialkyldisulfidy synergií.

Podstata vynálezu je vysvětlena následujícími konkrétními příklady provedení.

Příklad 1

100 hmotnostních dílů kopolymeru etylenu a 1-butenem s hustotou $0,953 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a indexem toku MFI $190^\circ \text{C}/21,2 \text{ N} = 0,18 \text{ g}/10 \text{ min}$, vyrobeného polymerací v plynné fázi, bylo smíseno s 12 hmotnostními díly sazí a měrným povrchem $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH = 7,8 a obsahem síry 0,25 % popela 0,8 %. Směs byla stabilizována přísadou tris(nonylfenyl)fosfitu (TNPP) kombinovaného s distearylthiodipropionátem (DSTDP). Byla sledována závislost indukční periody termooxidace při 190°C na koncentraci DSTDP při konstantní koncentraci TNPP 0,25 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů PE. Tato závislost je znázorněna na obr. 2, křivka 1. Křivka 2 představuje stejnou závislost pro případ, že místo TNPP je použita směs arylsubstituovaných trifenylofosfitů (AO 6). Měrný vnitřní odpor těchto materiálů byl $80 \Omega \cdot \text{cm}$.

Příklad 2

100 hmotnostních dílů kopolymeru etylenu a 1-butenem s hustotou $0,953 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a indexem toku MFI $190^\circ \text{C}/21,2 \text{ N} = 10 \text{ g}/10 \text{ min}$, vyrobeného polymerací v plynné fázi, bylo smíseno s 10 hmotnostními díly sazí a měrným povrchem $960 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH = 7,6, obsahem síry 0,20 a obsahem popela 0,8 %. Směs dále obsahovala 0,5 hmotnostních dílů glycerimonostearátu. Směs byla stabilizována kombinací 0,2 hmotnostních dílů směsi arylsubstituovaných trifenylofosfitů (AO 6) a 0,2 hmotnostních dílů distearylthiodipropionátu. Smísení složek bylo provedeno ve fluidní míchačce, homogenizace v tavenině a granulace byla provedena na dvoušnekovém granulátoru Werner-Pfleiderer při teplotách 180 až 220°C . Z granulátoru byly vyrobeny sudy o objemu 40 l. Vlastnosti materiálu naměřené na lisovaných deskách jsou uvedeny v tabulce II.

Příklad 3

80 hmotnostních dílů kopolymeru etylenu a 1-butenem s hustotou $0,953 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a indexem toku MFI $190^\circ \text{C}/21,2 \text{ N} = 0,26 \text{ g}/10 \text{ min}$, vyrobeného polymerací v plynné fázi, bylo smíseno s 20 hmotnostními díly koncentrátu na bázi EPCM kaučuku (Dutral TP 50 F). Dále směs obsahovala 10 hmotnostních dílů sazí a měrným povrchem $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH = 7,6 a obsahem síry 0,2 % a obsahem popela 0,8 %. Jako dispergátor a mazivo směs obsahovala 1 hmotnostní díl parafinu a teplotou tání 100 až 110°C . Pro stabilizaci byla použita směs 0,3 hmotnostních dílů distearylthiodipropionátu a 0,2 hmotnostních dílů tris(2,4-ditercbutyl)fenylfosfitu. Homogenizace v tavenině a granulace byla provedena na granulátoru Werner-Pfleiderer při teplotách cca 200°C . Granulátor byl použit pro vyfukování tabulárních fólií, určených pro výrobu sáčků pro balení elektronických prvků. Vlastnosti materiálu naměřené na lisovaných deskách jsou uvedeny v tabulce II.

Příklad 4

100 hmotnostních dílů kopolymeru etylenu a 1-butenem s hustotou $0,957 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a indexem toku MFI $190^\circ \text{C}/21,2 \text{ N} = 0,6 \text{ g}/10 \text{ min}$, vyrobeného polymerací v plynné fázi, bylo smíseno s 8 hmotnostními díly sazí a měrným povrchem $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH = 6,5, obsahem síry 0,5 % a obsahem popela 0,6 %. Dále směs obsahovala 0,2 % montánního vosku (vosk E). Směs byla stabilizována přísadou 0,2 hmotnostních dílů tris(nonylfenyl)fosfitu (TNPP) kombinovaného s 0,2 hmotnostními díly distearylthiodipropionátu (DSTDP). Příprava granulátu byla provedena postupem popsaným v příkladu 2. Granulát byl zpracován vyfuková-

ním na 1 l lahve. Při měření indukční periody termooxidace při 180 °C byla naměřena hodnota 17 hodin, což prokazuje, že uvedená kombinace stabilizátorů je účinná i při použití kyselých reagujících sazí s vysokým obsahem síry. Měrný vnitřní odpor materiálu byl 85 Ω . cm.

Příklad 5

100 hmotnostních dílů vysokomolekulárního polyetylenu s hustotou 0,956 g.cm⁻³ a indexem toku MFI 190 °C/21,2 N = 4 g/10 min, bylo smíšeno s 10 hmotnostními díly sazí s měrným povrchem 900 m².g⁻¹, pH = 7,6, obsahem síry 0,2 % a obsahem popela 0,8 %. Dále směs obsahovala 3 hmotnostní díly parafinického oleje. Směs byla stabilizována 0,2 hmotnostními díly distearyl-pentaerytrityldifosfitu kombinovaného s 0,2 hmotnostními díly distearylthiodipropionátu (DSTDP). Příprava granulátu byla provedena postupem popsaným v příkladu 2 při teplotě 200 až 250 °C. Granulát byl zpracován vyfukováním na 1 l lahve. Indukční perioda termooxidace materiálu byla 8 hodin, měrný vnitřní odpor cca 80 Ω .cm. Materiál se vyznačoval vysokou hodnotou tahové rázové houževnatosti při -20 °C, která dosáhla 480 kJ.m⁻².

Tabulka 1

Vliv pH vodného výluhu sazí na indukční periodu termooxidace lineárního PE s 10 % hmotnostními sazí.

Teplota měření 180 °C, indukční perioda v hodinách

Koncentrace TNPP (%)	pH vodného výluhu sazí	
	< 7	> 7
0,2	16	3
0,4	25	3

Tabulka 2

Vlastnosti elektrostaticky vodivého polyetylenu

B - materiál pro výrobu sudů a kanystrů

F - materiál pro výrobu fólií

		B	F
Mez kluzu	MPa	22	18
Pevnost v tahu	MPa	22	13
Poměrné prodloužení na mez kluzu	%		10
Tažnost	%	25	640
E-modul v ohybu	MPa	900	700
Tverová stálost za tepla Vicat A	°C	125	120
Vrubová houževnatost při -20 °C	kJ.m ⁻²	6	50
Rázová houževnatost v tahu při -20 °C	kJ.m ⁻²	240	340
Index toku taveniny při 190 °C/21,2 N	g/10 min	5	12
Povrchový odpor	Ω	< 10 ⁴	< 10 ⁴
Měrný vnitřní odpor	Ω .cm	70	40

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs na bázi lineárního polyetylenu s povrchovým elektrickým odporem menším než $10^4 \Omega$ a vnitřním odporem menším než $100 \Omega \cdot \text{cm}$, tvořená 100 hmotnostními díly lineárního polyetylenu s hustotou 0,94 až 0,96 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, indexem toku MFI při 190 °C/21,2 N max. 0,6, při 190 °C/21,2 N min. 4 g/10 min a 8 až 12 hmotnostními díly sazí s měrným povrchem BET min. 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH vodného výluhu 6 až 8,5 a obsahem popela max. 1 % hmotnostní, vyznačující se tím, že je stabilizována stabilizátorem na bázi organického fosfitu v množství 0,05 až 0,3 hmotnostních dílů a stabilizátorem obsahujícím síru v množství 0,1 až 0,75 hmotnostního dílu, přičemž jako organický fosfit je použit buď tri(2,4-ditercbutyl)fenylfosfit, nebo směs arylaubstituovaných trifenylfosfitů a jako sírná sloučenina je použit buď dialkylester kyseliny thiodipropionové, kde alkyl je nasycený uhlovodíkový řetězec obsahující 8 až 18 uhlíkových atomů, nebo dialkyldisulfid, kde alkyl je nasycený lineární uhlovodíkový řetězec, obsahující 12 až 18 uhlíkových atomů.
2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje stearáty vápenaté či zinečnaté, parafinické vosky a oleje, montánní vosky a vosky na bázi glycerinmonosteáratu, a to v množství 0,2 až 3 % hmotnostní.
3. Směs podle bodu 1 a/nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje etylen-propylen-dienový kaučuk nebo etylenpropylenový kaučuk, a to v množství 10 až 30 % hmotnostních.

2 výkresy



