



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 997

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 09 80
(21) PV 6346-80

(51) Int. Cl.³ B 29 F 3/08

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)
Autor vynálezu

HRDÝ MILOSLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ
SADÍLEK LUBOMÍR
VALÁŠEK JIŘÍ ing., GOTTWALDOV

(54) Způsob zpracování směsí z plastů

Vynález se týká oboru zpracování směsí z plastů jako polyolefinů s elastomery, olefinické polymery a kopolymery s elektrovodivými sazími v závislosti na velikosti specifického povrchu, na polovodivé výrobky s měrným povrchovým odporem $\rho_s \leq 10^6 \text{ ohmů}$ nebo s měrným vnitřním odporem $\rho_v \leq 10^4 \text{ ohmů.m.}$ Vynález řeší otázku vodivosti výrobku v závislosti na množství a jakosti sazí a na teplotě při zpracování. Podstata vynálezu spočívá v tom, že teplotní režim při zpracování těchto směsí je kromě první vstupní zóny nastaven ve všech dalších sekcích na stejnou hodnotu teploty, která je ve srovnání s obvyklou teplotou zpracování uvedených směsí vyšší o 40 až 80 °C, přičemž procentický obsah sazí u vysokopovrchových může být snížen na 15 % hmotnostních. Vynálezu lze využít při výrobě polovodivých výrobků z plastů pro důlní a těžební účely, při výrobě nádob z plastů na přepravu hořavin a dále na výrobky do prostředí, kde by neměl vzniknout elektrostatický náboj.

Předmětem vynálezu je způsob zpracování směsí z plastů na polovodivé výrobky. Jako směsi z plastu se rozumí směsi polyolefinů s elastomery a především olefinické polymery a kopolymery s elektrovedivými sazei v koncentraci do 15 % hmotnostních. Polovodivé výrobky pro elektrokový proud jsou určovány s měrných povrchovým odporem $\rho_s \leq 10^6$ ohmů nebo s měrným vnitřním odporem $\rho_v \leq 10^4$ ohmů.m.

V patentové literatuře existuje řada patentů, popisujících polovodivé směsi, jejichž základní složkou jsou saze. Lze je rozdělit podle kvality účinného vodivého materiálu (sazí), jejichž hlavní charakteristikou je velikost měrného specifického povrchu stanoveného metodou Brunauer, Emmet, Teller, dále jen BET.

Do první skupiny je možno zařadit patenty např. DAS 2 500 933, který zahrnuje polyetylenovou směs se 7,5 až 15 % vodivých sazí s BET 300 až 1 500 m²/g pro výrobky sloužící v dolech, při výrobě výbušnin ap., nebo japonský patent JA 057 802, který zahrnuje polovodivou směs s vysokou mechanickou pevností, obsahující termoplast polyetylen, kopolymer etylenvinylacetát, chlorovaný polyetylen, polypropylenové kaučuky a vodivé saze s velikostí povrchu více než 500 m²/g. Použitím vodivých sazí o vysokém specifickém povrchu je možno dosáhnout polovodivosti směsi i při snížení obsahu sazí, směsi mají dobrou elasticitu a určený vnitřní odpor 10 až 10⁴ Ohm.cm. Na podobném principiu jsou i další japonské patenty JA 068 152 a J5 1 132 484.

Druhou skupinu patentů, které chrání polovodivé směsi, je možno dokumentovat z popisu vynálezu SSSR AO 455 376 a AO 427 026, též DAS 2 521 654, kde kromě jiných příměsí jsou použity saze se specifickým povrchem BET 50 až 200 m²/g, množství se pohybuje od 20 do 50 % hmotnostních.

Navrhovaný způsob řešení minimalizuje množství užitých vodivých sazí, umožňuje dosažení vyhovujících polovodivých vlastností u výrobků ze směsí se sazei s nízkým specifickým povrchem (50 až 200 m²/g) nebo se sazei s vysokým specifickým povrchem (BET 500 m²/g až 1 000 m²/g) při zajištění dobrých mechanických vlastností, přičemž stabilita procesu výroby není narušena.

Podstata předloženého vynálezu spočívá v tom, že teplotní režim při zpracování směsí z plastů na polovodivé výrobky je kromě první vstupní zóny nastaven ve všech dalších sekcích na stejnou hodnotu, která je vyšší o 30 až 80 °C ve srovnání s obvyklou teplotou zpracování uvedených směsí, přičemž procentický obsah sazí s vysokým měrným povrchem se může snížit na 5 až 7 % hmotnostních a u sazí s nízkým měrným povrchem na 15 % hmotnostních. K podrobnějšímu vysvětlení vynálezu slouží další popis a uvedené příklady, které však rozsah vynálezu neomezují.

Bylo nalezeno, že na zpracování směsí polymer-saze má vliv více faktorů, rozhodujícím se však ukázal vliv stříhových mechanických sil působících v tavenině polymeru na částice (ehluky) sazí. Tvrzení bylo podepřeno experimenty, při kterých se stejné směsi zpracovávaly lisováním, vstřikováním, vytlačováním a vyfukováním za obdobných teplotních podmínek. Zatímco lisováním bylo dosaženo polovodivých vlastností výrobků (desek, fólií), u dalších technologií došlo k extrému až ke ztrátě těchto vlastností. Vysvětlení příčin je následující: ve směsi polymer-saze se dosáhne vodivého přemostění daného objemu polymeru aglomerací jednotlivých částeczek sazí do různých útvarů (řetězců) a jejich vzájemným propojením je umožněn přechod elektronů. Při zpracování směsí ve šnekových vytlačovacích nebo vstřikovacích strojích dochází při běžných zpracovatelských podmínkách během zpracování

k silnému mechanickému namáhání taveniny polymeru i částech sazí, vysokým smykovým namáháním se odbourává struktura sazí, narušují se kontakty mezi řetězci, což vede ke snížení nebo k úplné ztrátě polovodivosti výrobků. Obvykle se tento problém řeší zvýšením obsahu ve směsi na 20 až 50 % hmotnostních u nízkopovrchových, asi cca 10 % hmotnostních u sazí s vysokým specifickým povrchem, což kromě zvýšených ekonomických nároků podstatně ovlivňuje mechanické vlastnosti výrobků.

Experimentálně bylo nalezeno, že zachování polovodivých vlastností výrobků i při sníženém procentickém obsahu sazí (nízkopovrchové saze cca 15 % hmotnostních, vysokopovrchové 5 až 7 % hmotnostních) je možno dosáhnout úpravou technologického režimu, především teplotního profilu. Zvýšením teplot, snížením viskozity taveniny, smykového namáhání směsi se omezí možnost narušení kontaktu mezi řetězci sazí. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při tzv. jednotném nastavení teplotního profilu, kromě první vstupní zóny jsou na ostatních zónách válce i na vytlačovací hlavě (obdobně u vstřikování) nastaveny stejné teploty. V těchto případech je polovodivá úprava homogenní, ve všech místech stejné kvality výrobků. Úroveň nastavovaného teplotního profilu přihlídá k typu materiálu, tavnému indexu, dále pak k údajům získaným z tokových křivek a k užití technologii.

Výhody uvedeného způsobu jsou ilustrovány následujícími příklady:

Běžným způsobem na dvouválci připravené směsi (obsahující základní polymer rozvětvený polyetylen s tavným indexem 2g/10 min., nízkopovrchové acetylenové saze (BET 50 až 70 m²/g) a vysokopovrchové saze termické (BET 1 000 m²/g) byly po granulaci zpracovány lisováním, vytlačováním na ploché a tubulární fólie, vstřikováním při podmínkách běžných pro daný typ polymeru a při podmínkách nalezených, jako optimálních z hlediska elektrických, mechanických vlastností výrobků i z hlediska stability procesu. Výsledky experimentů jsou uvedeny v příkladech č. 1, 2 a 3.

Příklad č. 1 - Lisované destičky - elektrické vlastnosti

Typ sazí	Koncentrace - % hmot.	Teplotní režim (°C)	Měrný povrch. odpor (Ohm) ρ_s	Měrný vnitřní odpor (Ohm.m) ρ_v
VP	5	160	$5 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^0$
VP	7	160	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^0$
NP	15	160	$3 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^1$

VP - saze s vysokým měrným povrchem (BET 1 000 m²/g)

NP - saze s nízkým měrným povrchem (BET 50 až 70 m²/g)

ρ_s (Ohm) - měřeno dle metody Výzk.ústav uhelný Radvanice - St. zkušebna č. 214

ρ_v (Ohm.m) - svorková metoda VUKI Bratislava

Výsledky v příkladu 1 ukazují, že ke kvalitní polovodivé úpravě lze použít 5 % hmotnostních vysokopovrchových sazí anebo 15 % hmotnostních nízkopovrchových sazí, teplota experimentu je dostatečná.

Příklad č. 2 - Vytlačování plochých fólií - závislost elektr. vlastností na teplotním režimu (užito 15 % sazí NP), vyráběna plochá fólie tloušťka 0,1 mm.

Teplotní režim válec - hlava °C	ρ_s (Ohm)		ρ_v (Ohm.cm)	
	Podél	Napříč	Podél	Napříč
130,160,180- - 180, 180	$1,4 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	$1,4 \times 10^8$	$9,2 \times 10^7$
130, 160,180- - 200, 200	$1,6 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$2,3 \times 10^5$	$1,9 \times 10^5$
150,200,200- - 200, 200	$6,6 \times 10^6$	$5,8 \times 10^6$	$1,4 \times 10^5$	$9,8 \times 10^4$
150,200,210- - 230, 230	$9,1 \times 10^5$	$8,1 \times 10^5$	$1,4 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$
170,230,230- - 230, 230	$7,3 \times 10^5$	$8,0 \times 10^5$	$1,3 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$
170,230,230- - 250, 250	$2,6 \times 10^5$	$2,25 \times 10^5$	$3,1 \times 10^3$	$2,6 \times 10^3$
170,250,250- - 250, 250	$2,0 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$

V příkladu č. 2 jsou shrnuty podmínky vytlačování směsí rozvětveného polyetylenu s 15 % hmot. nízkopovrchových sazí a odpovídající elektrické vlastnosti vyrobených fólií. Ukazuje se silný vliv nastavení teplotního režimu na měrný povrchový i vnitřní odpor. Tabulka nepostihuje dokonale homogenitu polovodivé úpravy, uvedené hodnoty jsou průměrnými hodnotami. Bylo pozorováno, že při jednotném nastavení teplotního profilu je vždy polovodivá úprava homogenní, kdežto při vzestupném nastavení dochází k nepravidelnostem, měrný povrchový i vnitřní prostor se místně mění (Podobné jevy byly pozorovány i při jiných technologiích.).

Příklad č.-3 - Vyfukování tabulárních fólií - vztah elektrických a mechanických vlastností a teplotního režimu (resp. druhu a koncentrace sazí).

Koncentrace % hmot- nostních	Teplotní režim (°C) běžný % hmot- nostních sazí	Povrchový odpor ρ_s (ohm)	Vnitřní odpor ρ_v (ohm.cm)	Mez pevnos- tí v tahu (MPa)		Tažnost (%)		Rázová odolnost pádající- cím tlou- čkem (J/mm)	Odolnost proti natr- žení (kN/mm)		Odolnost proti dal- šímu trhání (kN/mm)	
				P	N	P	N		P	N	P	N
5	140,160,180,200,200,200	$>10^9$	$>10^9$	14,6 $\pm 0,7$	13,9 $\pm 1,9$	529,6 $\pm 67,9$	474,8 $\pm 115,5$	7,9	102,7 $\pm 10,6$	70,7 $\pm 38,4$	52,6 $\pm 5,0$	53,5 $\pm 2,3$
	140,250,250,250,250	4×10^6	4×10^2	13,3 $\pm 1,5$	10,3 $\pm 0,56$	432 $\pm 137,2$	348 $\pm 250,9$					
7	140,160,180,200,200,200	$>10^9$	$>10^9$	12,5 $\pm 3,2$	15,2 $\pm 0,7$	401,2 ± 135	472,4 $\pm 83,6$	8,9	93,8 $\pm 3,4$	91,6 $\pm 5,8$	46,4 $\pm 7,2$	53,8 $\pm 1,6$
	140,230,230,230	4×10^5	2×10^6	12,86 $\pm 0,3$	11,6 $\pm 1,07$	318,8 $\pm 167,8$	170,4 $\pm 34,8$	7,28	85,5 $\pm 9,5$	77,4 $\pm 8,5$	32,7 $\pm 8,5$	48,3 $\pm 4,6$
10	140,160,180,200,200,200	3×10^4	$1,3 \times 10^6$	16,2 $\pm 2,3$	16,5 $\pm 9,0$	226,8 $\pm 64,2$	227,6 ± 107	7,9	88,3 $\pm 4,2$	81,8 $\pm 2,6$	30,6 $\pm 4,2$	36,4 $\pm 21,9$
15	130,140,160,160,160,160	$>10^9$	$>10^9$	13,8 $\pm 0,3$	13,8 $\pm 0,7$	142,8 $\pm 62,7$	47,6 $\pm 13,9$	8,57				
	180,250,250,250,250,250	2×10^6	3×10^2	14,67 $\pm 1,1$	11,8 $\pm 1,0$	154,4 $\pm 24,7$	111,2 $\pm 1,8$	6,2	53,9 $\pm 9,7$	58,8 $\pm 9,7$	25,1 $\pm 2,3$	20,5 $\pm 7,4$
	140,160,180,200,200,200	$>10^9$	$>10^9$	17,8 $\pm 2,0$	19,4 $\pm 2,2$	521,8 ± 74	800 ± 167	12,8	93,9 $\pm 10,3$	89,7 $\pm 18,4$	67,8 $\pm 1,4$	53,4 $\pm 7,8$

známka: Hodnoty teplotního režimu 1-4 = válec vytlačovacího stroje, 5-6 hlava vytlačovacího stroje

P = podél, N = napříč

Jak ukazuje příklad č. 3 s rostoucím obsahem sazí ve fólii je zřejmý pokles tažnosti a odolnosti proti dalšímu trhání. Je rovněž patrné, že navržené podmínky zpracování umožňují snížení obsahu sazí např. z 10 na 5 až 7 % hmotnostních vysokopovrchových sazí, což přispívá jak ke zlepšení mechanických vlastností (tažnosti, odolnosti proti dalšímu trhání), tak i ekonomice procesu.

Způsobu podle vynálezu je možno využívat při výrobě polovodivých výrobků z plastů pro důlní a těžební účely, při výrobě nádob z plastů na přepravu hořlavin, na výrobky do prostředí, kde by neměl vznikat elektrostatický náboj, v elektrotechnice, vakuové technice atd.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování směsi z plastů jako například rozvětvených a lineárních polyetylénů, polypropylénů, kopolymerů olefinů a směsí polyolefinů mezi sebou, s elastomery, s elektrovedivými sazemi na polovodivé výrobky, vyznačený tím, že teplotní režim je kromě první vstupní zóny nastaven ve všech dalších sekcích na stejnou hodnotu teploty, která je ve srovnání s obvyklou teplotou zpracování uvedených směsí vyšší o 30 až 80 °C, přičemž procentický obsah sazí u vysokopovrchových může být snížen na 5 až 7 % hmotnostních a u nízkopovrchových na 15 % hmotnostních.