



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 141

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 05 78
(21) PV 3462-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 08 K 3/34
C 08 K 9/02

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 15 06 82

(75) Autor vynálezu MACHÁČEK ZDENĚK doc. dr. ing. CSc., DARMOVZAL OLDŘICH ing., VESELÝ KAREL prof. dr. DrSc., BRNO, NĚMEČEK JAROSLAV ing., ROUSÍNOV, NEJEDLÝ EMIL ing., BRNO, BABŮREK JIŘÍ dr., SMRŽ JIŘÍ ing., KARLOVY VARY, PĚNIČKA JAROSLAV ing., CHLUMČANY U PŘEŠTIC

(54) Anorganická prášková plniva

Anorganická prášková plniva pro polyolefiny na bázi přírodních aluminosilikátů jako je kaolin kalcinovaný při teplotě 200 až 800 °C s velikostí částic do 50 um se před impregnací aminosilanovými spojovacími prostředky modifikují kationty prvé a druhé skupiny periodické soustavy tak, aby alespoň polovina povrchových protonických center byla vázána na kationt. Modifikace zabraňuje rozkladu aminosilanu a pění vytlačované struny plněného polyolefinu.

Vynález se týká alumosilikátových plniv organických polymerů umožňujících termoplastické zpracování bez vzniku rozkladných produktů.

Soustavně stoupající potřeba plastů a omezená dostupnost základních petrochemických surovin vedly k vývoji nových materiálů, tak zvaných "kompozitů", s vysokým podílem anorganických plniv. Dalším faktorem, který podporuje vývoj těchto materiálů bylo pozorované zlepšení některých jejich mechanických vlastností, dosažené přidávkou ztužujících plniv, což umožnilo rozšíření použitelnosti kompozitů zvláště v oblasti konstrukčních materiálů.

Mezi nejatraktivnější plniva patří přírodní alumosilikáty. Jsou dobře surovinově dostupné a v širokém rozsahu velikosti částic vykazují ztužující účinky. Při mísení těchto plniv s polymery v taveninách se však nepříznivě uplatňuje jejich nežádoucí povrchová reaktivita, projevující se vznikem kapalných i plyných degradačních produktů spolu se změnami struktury polymerní matrice, které vedou ke zhoršení užitečných vlastností a to i tehdy, jestliže se použije činidel zlepšujících adhezi polymerní matrice s plnivem, jako jsou silany.

Povrchová reaktivita přírodních alumosilikátů je podmíněna přítomností oktaedricky koordinovaného atomu hliníku v jejich struktuře a konfiguračním více nebo méně pravidelným uspořádáním jejich vrstevnaté struktury, tvořené vedle oktaedrů rovněž křemíkovými tetraedry. To potom, zvláště u tak zvaných třívrstvých minerálů, může vést k nábojovému nevyvážení povrchu krystalické mřížky, podporovanému

- izomorfní výměnou centrálních atomů (Al, Si) za atomy s nižší vazností
- zlomovými defekty za vzniku náboje na lomových a štěpných hranách a plochách
- ionizací povrchových funkčních skupin $\equiv \text{Si-OH}$.

Z hlediska chemické reaktivity je potom takový povrch charakterizován jako kyselé a systematickým studiem bylo zjištěno, že kyselé centra na površích alumosilikátů jsou podle svého projevu dvojího druhu: protonická (Brønstedovská) a aprotická (Lewisovská). Jejich četnost, polydisperzita, síla a poměr závisí za normálních podmínek na velikosti částic, krystalické struktuře a složení (to je poměru $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$).

Předpokládá se, že představitelem protonických center jsou povrchově chemisorbované molekuly vody a ty povrchové skupiny -OH , které jsou schopny se v daném prostředí ionizovat za vzniku protonu (např. $\equiv \text{Si-OH}$ v alkalickém prostředí). Aprotická centra jsou tvořena koordinačně nenasyčenými atomy hliníku a křemíku a vodou jsou konvertována na centra protonická. Proto za normálních podmínek nemohou aprotická centra existovat. Stejně tak jsou vodou "neutralizována" i protonická centra, takže přírodní alumosilikáty, vzniklé zvětráním a hydrolytickým rozkladem magmatických hornin jsou ve vodných roztocích jen slabě kyselé, popřípadě neutrální. Jejich kyselé povaha se projeví teprve tehdy, jsou-li zbaveny neutralizujících vrstev vody, kdy potom v některých případech dosahují kyselosti silných minerálních kyselin. Těchto jejich vlastností se již dlouho využívá při katalyze krakování

uhlovodíků.

Pro zvýšení adheze povrchu anorganického plniva k organické polymerní matici, projevující se zlepšením některých užitečných vlastností kompozitu, se s úspěchem používá spojovacích prostředků, jejichž typickými představiteli jsou organokřemičité sloučeniny - silany. Základní podmínkou použitelnosti spojovacího prostředku je přítomnost alespoň dvou různorodých funkčních skupin v jeho molekule, které umožňují interakci jak s povrchem plniva, tak s polymerní maticí. U silanu to bývají na křemíku vázané alkoxy- nebo Cl-skupiny, které po hydrolyze poskytují silanolové -OH skupiny, reagující s povrchovými skupinami plniva. Spojení s organickou polymerní maticí je potom usnadňováno epoxidovými, vinylovými, esterovými, karboxylovými nebo aminovými skupinami, které jsou na křemíkový atom vázány přes kratší nebo delší uhlovodíkový řetězec.

Interakce silanových funkčních skupin spojovacího prostředku s povrchem plniva bývá katalyzována acido-bázicky, zatímco reakce s polymerní maticí má nejčastěji volné radikálový charakter se záměrně vyvolanou iniciací klasickými iniciátory.

Konečným výsledkem je potom vytvoření nánosu spojovacího prostředku na povrchu částic plniva, který jim dává organofilní charakter, zlepšující jejich adhezi a dispergovatelnost v polymerní maticí a hydrofóbnost. Současně usnadňuje delokalizaci energie, koncentrující se při mechanickém namáhání kompozitu na povrchu částic a vedoucí ke vzniku defektů a trhlin v materiálu.

Kaolín je typickým představitelem přírodního aluminosilikátového plniva, které má v mnoha průmyslových oborech dlouholetou tradici, ať již jako pigment, plnivo nebo nastavadlo. Jeho podstatnou součástí (60 až 95 %) je dvojvrstvý minerál kaolinit. Širší využití kaolínu v polymerních kompozitech však dosud omezovala jeho povrchová reaktivita, projevující se, zvláště za zvýšených teplot, typickými účinky jak protendonorového tak elektronakceptorového katalyzátoru.

Pro přípravu kompozitů jsou nejatraktivnější masově vyráběné polymery, především polyolefiny, u kterých je možno přísadou plniva dosáhnout výrazného zlepšení mechanických vlastností. Aluminosilikáty však vyvolávají při zpracovatelských teplotách (180 až 280 °C) výraznou degradaci polymerní matrice, která se projevuje nežádoucím pěněním vytlačované struny i při použití známých spojovacích prostředků.

Přísady, omezující termickou a termooxidační degradaci rovněž vstupují do interakce s reaktivním povrchem plniva, proto se otázka modifikace povrchu jeví jako komplexní problém, jehož dosavadní řešení nezajišťovalo reprodukovatelné a technologicky schůdné dosažení potřebné tepelné stability aluminosilikátových kompozitů v rozsahu zpracovatelských teplot, bez výrazné degradace polymerní matrice, případně dalších použitých přísad.

Nyní se ukázalo, že i tak vysoce povrchové reaktivní plnivo, jako je kaolin, je možno vhodným postupem upravit tak, aby:

- bylo použitelné v organické polymerní matrici do vysokých poměrů plnivo: matrice;
- ještě při hmotnostním poměru plnivo: matrice 1 : 1 nedocházelo při zpracování až do teploty 280 °C k tvorbě plynných a jiných degradačních produktů v nežádoucím rozsahu;
- pasivace povrchu částic byla provedena takovým způsobem, aby na povrchu zůstal dostatečný počet funkčních skupin potřebných k interakci se spojovacím prostředkem;
- reaktivní povrch plniva nevyvolával za normálních nebo mírně zvýšených teplot nežádoucí reakci s iniciátorem roubování nebo síťování ještě před přípravou granulátu;
- reaktivní povrch plniva nevykazoval interakci se stabilizačními přísadami a tím nezpůsobil pokles jejich koncentrace pod účinnou hranici;
- pasivovaný povrch plniva vykazoval sníženou hydrofilnost a tím omezoval hydrolytický účinek vody v kompozitu projevující se omezenou skladovatelností nebo poklesem užitečných vlastností produktu.

Předmětem vynálezu jsou anorganická prášková plniva na bázi přírodních alumosilikátů, jako je kaolin kalcinovaný při teplotě 200 až 800 °C a velikostí částic do 50 μm , u kterých je alespoň polovina povrchových protonických kyselých center vázána na kationty první skupiny periodické soustavy litium, sodík, draslík, rubidium anebo druhé skupiny periodické soustavy jako je berylium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, zinek a kadmium.

Absolutní počet protonických center není z hlediska stávajících poznatků jednoznačně definovatelný. Informace o množství protonických center je totiž vždy funkcí použité metody a podmínek stanovení. Obecně se hovoří o protonické a aprotické kyselosti, aniž je jednoznačně prokázáno, jaký je jejich vztah ke struktuře alumosilikátů. Za povrchová protonická centra ve smyslu vynálezu považujeme ta, která jsou aktivní v protolyticky vyvolané deaminační reakci alifatického aminu chemisorbovaného na povrchu alumosilikátu. Podle této metody je hodnota, představující sumu protolyticky aktivních center vyjádřena velikostí plochy, vymezené deaminační křivkou v souřadnicích vodivost-teplota a každá její změna, pozorovaná za jinak stejných podmínek, představuje změnu protolytické reaktivity.

Je známo, že nositelem povrchové reaktivity alumosilikátů, jmenovitě kaolinu, jsou hlavně okrajové a zlomkové hrany a plochy krystalů elementárních částic, kde se soustřeďují centra chemické reaktivity. U špatně krystalických kaolinů se aktivní centra objevují i na bazálních plochách, v místech defektů krystalické mřížky. Příčiny povrchové kyselosti kaolinitu je tedy třeba hledat v jeho struktuře.

Elementární vrstvy nemohou končit neúplnými vazbami. Atom Si koncového tetraedru končí skupinou - OH. Atom Al koncového oktaedru pak vedle svých skupin -OH koordinačně váže vodu. Nábojová nevyváženost okrajového spojovacího atomu O, mezi centrálními atomy Si a Al je kompenzována hydratovaným protonem. Za normálních okolností je pak celý povrch obsazen

vođu, která podle charakteru sorpce, daného silovým polem krystalické mřížky, vytváří mono- až multi-vrstvu.

Zahříváním takového systému nastává postupný odchod neutralizujících vrstev vody, přičemž dochází k odhalování (obnažování) protonických center, jimiž mohou být i povrchu nejbližší a tudíž nejvíce polarizované molekuly vody. Aprotická centra se mohou objevit teprve po odchodu sorbované vody, avšak tento pochod je komplikován nastupující difuzí a řízenou dehydroxyací povrchových a později strukturních skupin $-OH$, kdy kaolinit přechází na metakaolinit. Proto je síla, rozdělení, povaha, počet a poměr kyselých center u daného materiálu funkcí teploty a času.

Při studiu povrchové reaktivity kaolínu sledované neradikálovým rozkladem kumen-hydroperoxidu v bezvodém prostředí, nebo protonickou deaminací alifatických aminů v závislosti na teplotě se ukázalo, že projev protonické kyselosti koreluje s teplotami, kdy se uvolňují jednotlivé skupiny sorbované vody, čímž dochází ke zvyšování relativní protonické kyselosti povrchu, vyvolané ionizovatelností povrchových vodíkových atomů.

Revněž jsme zjistili, že nahrazením povrchových reaktivních protonů jinou elektrofílní částicí, pevněji vázanou, méně snadno ionizovatelnou a hydrolyticky stálejší, je možno projev protonické kyselosti významně omezit, aniž by přitom došlo k blokování povrchových skupin, které je třeba zachovat pro interakci se spojovacím, nejčastěji organokřemičitým prostředkem.

Substituce nejobtížněji dostupného a z hlediska kyselosti velmi významného protonu, náležejícího spojovacímu kyslíkovému atomu, se dosáhne řízenou kalcinací, kdy již od 200 °C dochází k odstraňování stericky stínících povrchových hydroxylových skupin na okrajovém atomu Al.

Jako substituční činidla lze použít anorganické i organické soli nebo kysličníky schopné poskytnout stericky a vazebně vyhovující kationty s tím, že ionizací uvolněné anionty, nejsou-li praním nebo jinak odstraněny, poskytnou s nahrazenými protony příslušnou kyselinu, která nesmí narušit krystalovou mřížku alumosilikátu nebo jinak s touto mřížkou interferovat. V opačném případě je účelné vzniklou kyselinu vázat nebo jinak eliminovat.

Nejvhodnější jsou soli vykazující ve vodných roztocích neutrální nebo jen málo odlišné hodnoty pH, jako například halogenidy, uhlíčitany, hydrouhlíčitany, sírany, siřičitany, sirnatany, dusičnany nebo fosfáty alkalických kovů a kovů žíravých zemin. Z organických sloučenin potom odpovídající alkoholáty, soli mono- a vícefunkčních kyselin, hydroxykyselin, aminokyselin, popřípadě kovové soli cukrů.

Tří a vícemocné kationty nejsou vhodné pro jejich anomální a nepříznivé chování jak na površích a v mřížce alumosilikátů, tak v kompozitech, kde mohou vyvolávat, zvláště za přítomnosti vzdušného kyslíku a vlhkosti, nežádoucí degradační a jiné vedlejší reakce.

Obecně se pak výběr vhodného kationtu řídí:

- poloměrem nehydratovaného iontu,
- nábojem,
- energií hydratace.

Čím větší jsou první dva parametry a čím menší třetí, tím silnější je interakce kationtu s povrchem.

Postup úpravy povrchu alumosilikátů jako je kaolin, musí být tedy vedentak, aby připravovaný kompozit vykazoval lepší anebo alespoň stejné mechanické vlastnosti, jaké vykazuje kompozit s plnivem nepasivovaným, který však při zpracovatelských teplotách vždy vykazuje průvodní jevy degradace.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nevymezují ani neomezuji. Díly a procenta uváděné v příkladech jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

100 g kaolinu z Chlumčan, vypáleného 90 min. při 650 °C, mletého a vytříděného na požadovanou granulometrii, tj. 50 μ m, vykazujícího po kalcinaci pH=5,25 (podle ASTM D-1957) bylo po 1 hod. mícháno ve 250 ml 1 N vodného roztoku $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a po 18 hod. stání dekantováno. Po přidání 300 ml destilované vody byla suspenze 15 min. rozmíchána a po odsazení vodné fáze opět dekantována. Vypírání přebytečné soli bylo opakováno ještě 7-krát, kdy detekce Cl^- a pomocí AgNO_3 byla ve filtrátu vizuálně prakticky nepozorovatelná. Zdekanťovaný kaolin byl sušen v horkovzdušné sušárně 12 hod. při 120 °C. 10 g takto upraveného kaolinu bylo 1 hod. mícháno a 20 ml směsi etanol-voda 9:1, obsahující 0,1 g γ -aminepropyltriethoxysilanu a potom vysušeno při 115 °C do konstantní váhy. 200 mg takto impregnovaného vzorku bylo podrobeno tepelnému namáhání zahříváním v el. pícce s lineárním vzestupem teploty o 6 °/min. v proudu argonu (20 ml/min.) Detekce deaminací uvolněného amoniaku byla provedena vodivostní celou umístěnou v průtočné aparatuře při konstantním průtoku deionizované vody 1 ml/min. Začátek deaminační reakce tohoto vzorku, indikovaný vzestupem vodivosti, se objevil teprve při dosažení teploty 250 °C, zatímco neupravený vzorek téhož kalcinovaného kaolinu vykazuje počátek deaminační reakce již při dosažení teploty 150 až 160 °C. Plocha vymezená deaminační křivkou v záznamu o souřadnicích vodivost-teplota vykazovala hodnotu 40 plošných % ve srovnání s plochou získanou za stejných

pedmínek, ale s kaolinem, který nebyl upravován Ca^{++} ionty.

Příklad 2

500 g kaolinu, kalcinovaného, mletého a tříděného jako v příkladě 1, bylo 2 hod. mícháno s 1 litrem 1 N vodného roztoku MgCl_2 a po 24 hod. stání vypráno destilovanou vodou na separační laboratorní odstředivce do vymizení reakce na Cl^- . Po vysušení v sušárně při 115 °C do konstantní váhy bylo 100 g takto upraveného vzorku impregnováno 1 g γ -aminopropyl-trietoxysilanu, naneseného na plnivo ve 200 ml směsi etanol-voda 9:1 za míchání ve skleněné rotační vakuové odparce po dobu 1 hod. s následným odtahem kapalně fáze ve vakuu vodní vývěvy a vysušením vzorku při 110 °C do konstantní váhy. Tepelnou analýzou provedenou jako v příkladě 1 byl indikován nástup deaminační reakce v rozsahu teplot 245 až 250 °C. Plocha pod deaminační křivkou byla 42 plošných % ve srovnání s neupraveným kaolinem.

Příklad 3

500 g kaolinu jako v příkladě 1 bylo upraveno 1 litrem 0,5 N vodného roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a po rozmíchání a 48 hod. stání bylo plnivo promýváno na separační laboratorní odstředivce do vymizení reakce na SO_4^{2-} a vysušeno při 120 °C do konst. váhy. Po impregnaci aminopropylsilanem, provedené jako v příkladě 2 byl termickou analýzou provedenou jako v příkladě 1 pozorován začátek vývoje amoniaku v rozsahu teplot 235 až 250 °C. Plocha pod deaminační křivkou byla 45 plošných % ve srovnání s neupraveným kaolinem.

Příklad 4

250 g kaolinu jako v příkladě 1 bylo upraveno 500 ml 1 N vodného roztoku $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ postupem podle příkladu 2 včetně sušení. 10 g takto upraveného plniva bylo impregnováno 1 % aminopropylsilanu jako v příkladě 1 a vzorek byl stejným způsobem tepelně analyzován. Nástup deaminační reakce byl pozorován až při 200 °C, avšak následoval prudký vzestup, ukazující maximum rozkladu aminosilanu už při 250 °C. Plocha pod deaminační křivkou byla 95 plošných % ve srovnání s neupraveným kaolinem.

Příklad 5

Postupem popsaným v příkladě 1 byl impregnován kaolin různými kationty. Použitá sůl a teplota počátku deaminační reakce jsou uvedeny v tabulce 1:

Impregnační sůl	Počátek deaminační reakce °C	Plocha pod deaminační křivkou %
LiCl	180	50
NaCl	190	50
KCl	200	40
RbCl	180	45
CsCl ₂	200	48
SrCl ₂	210	43
BaCl ₂	220	42
CdCl ₂	210	49

Příklad 6

5 g kaolinu z Chlumčan, kalcinovaného při 650 °C se specifickou sorbcí n-butylaminu $1 \cdot 10^{-5}$ mol/g bylo impregnováno v 10 ml alkoholického roztoku $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a potom vysušeno v horkovzdušné sušárně při 125 °C po dobu 2 hodin. Takto upravený kaolin byl impregnován aminosilanem jako v příkladě 1 a byla měřena teplota nástupu deaminační reakce. Závislost nástupu deaminační reakce na přidaném množství chloridu vápenatého je uveden v tabulce:

Tabulka

Přídavek $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mg	Nástup deaminační reakce °C	Plocha pod deaminační křivkou %
0	150	100
1	150	100
2	160	98
6	180	75
12	200	48

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Anorganická prášková plniva na bázi přírodních alumosilikátů jako je kaolin kalcinovaný při teplotě 200 až 800 °C s velikostí částic do 50 μ m, vyznačená tím, že alespoň polovina povrchových protonických kyselých center je vázána na kationty první skupiny periodické soustavy lithium, sodík, draslík, rubidium anebo druhé skupiny periodické soustavy berylium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, zinek a kadmium.