



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263262

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/00

(22) Přihlášeno 03 02 86

(21) PV 728-86.A

(40) zveřejněno 16 09 88

(45) Vydáno 14 07 89

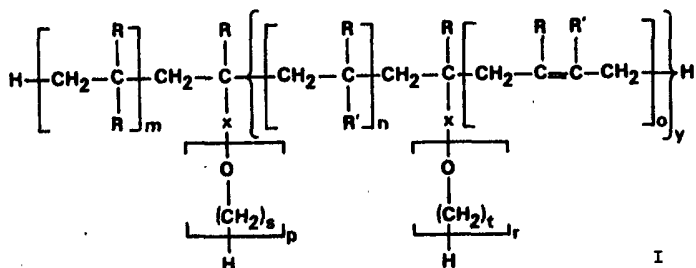
(75)

Autor vynálezu

KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc., BRNO, KIMMER DUŠAN ing., ŠUMPERK,
POLOUČEK EDUARD prom. chem., BRNO

(54) Kompozity polyalkenů s minerálními plnivými

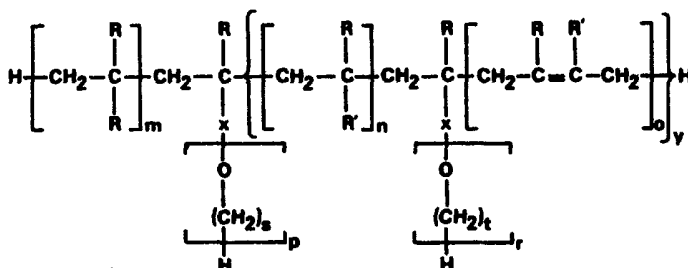
Kompozitní materiály na bázi polyalkenů
plněných minerálními plnivými u nichž
kompatibilizující složkou jsou kopolymer
polyalkenů s polyethery a polyacetalu,
obecného vzorce I kde R a R' je vodík
nebo metyl, x je spojovací skupina tvořená
dikationty, m je 50 až 500, n je 0 až
500, o je 0 až 50, p, r 10 až 500, s, t je
1 až 5, y 0 až 100. Kompozitní materiály
mají dobré mechanické a zpracovatelské
vlastnosti.



Výnález se týká kompozitních materiálů tvořených polyalkeny a minerálními plnivy. Mezi konstrukčními materiály nabývají čím dále tím větší důležitosti směsi přírodních i umělých polymerů s minerálními plnivy, například sklem, mastkem, kaolínem uhličitánem vápenatým, hydroxidem hořečnatým, částečně dehydratovaným hydroxidem hlinitým, kysličníkem titaničitým. Nemalý význam mají i kompozity s plnivy organickými, jakými jsou saze a vlákna z nejrůznějších materiálů, počítaje v to i vlákna uhlíková. Nedílnou součástí všech kompozitů, obsahujících polymery, jsou thermooxidační a fotooxidační stabilizátory. Kompozity mohou obsahovat ještě další příměsi, zlepšující zpracovatelské či aplikační vlastnosti. Například barviva, změkčovačla. Většina systémů polymer - polymer respektive polymer - plnivo se však nesnáší, Van der Waalsovské síly mezi molekulami jednotlivých polymerů a plniv jsou mnohem výraznější než přitažlivé síly mezi molekulami různých polymerů respektive polymerů a plniv. Kompozity z těchto nesnášejících se materiálů musí proto obsahovat přísady mající afinitu k oběma složkám kompozitu a zajišťující snášenlivost systému.

Přísady, zajišťující snášenlivost kompozitů, nemají jednotný charakter. Je to pochopitelné, každý polymer a každé plnivo má afinitu k jiným sloučeninám. V kompozitech polyalkenů s minerálními plnivy se řeší problém snášenlivostí úpravou plniva. Je známo mnoho způsobů úprav plniva. Spočívají ve vytvoření obalu pokud možno každé částice plniva, který má afinitu k plnivu i polyalkenu a který vytváří mezifázi systému polymer - plnivo. Úprava umožňuje uplatnění přitažlivých mezimolekulárních sil polymer - úprava plniva a úprava plniva - plnivo. Je velmi žádoucí, aby úprava byla schopna též amortizovat (tlumit) mechanické síly mezi polymerem a plnivem, vedoucí ke vzniku mikrotrhlin, poruch a v důsledku toho zkrácení mechanických pevností kompozitu. Jednou třídou materiálů, z nichž se technicky upravuje plnivo do kompozitů s polyalkeny jsou silany nejrozumnějšího charakteru, jinou třídou jsou kyselina stearová a její deriváty, obvykle soli. Perspektivnější než úprava plniva je přidávek polymerní kompatibilizující přísady do kompozitu, například kopolymeru poly (alken-CO-malien-anhydrid) nebo poly(alken-CO-kys. akrylové).

Předmětem vynálezu jsou kompozity polyalkenů s minerálními plnivy, obsahující polymerní kompatibilizační složku, které obsahují 30 až 90 % hmotnostních polyalkenu, 1 až 70 % hmotnostních minerálního plniva a 1 až 15 % hmotnostních kopolymeru obecného vzorce



kde R a R' je vodík nebo metyl

x je spojovací skupina

$$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_1-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_2$$

1 je 3 až 6

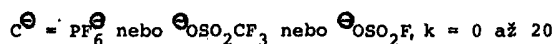
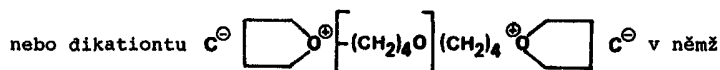
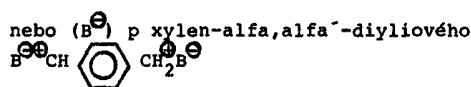
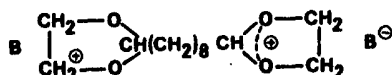
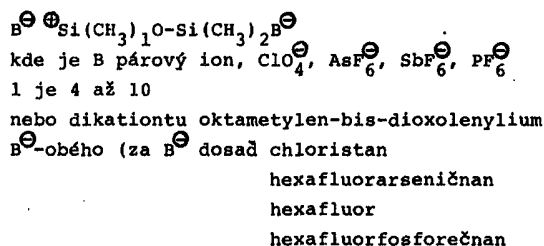
$$\text{nebo } -(\text{CH}_2)_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_2,$$

nebo $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$

$$\text{nebo } (\text{CH}_2)_4 - [\text{O} - (\text{CH}_2)_4]_k - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} -$$

kde k je 1 až 20, m = 50 až 500, n = 0 až 500, o = 0 až 50, p, r = 10 až 500, s, t = 1 až 5,
y = 0 až 100

Spojovací skupiny x vznikají při modifikaci polyalkenů pomocí dikationtů, například dikationtu



Výklad účinku popsaných polymerních kompatibilizačních přísad v kompozitech dle tohoto vynálezu se opírá o následující poznatky a představy. Sloučenina, mající maximální afinitu k polymerní složce kompozitu bude zřejmě polymer samotný. Kompatibilizační přísada by tedy měla obsahovat řetězce z toho polymeru, z něhož je kompozit připravován. V případě kompozitu polyalken - minerální plnivo tedy z polyalkenu. Afinitu k polárnímu povrchu plniva mohou zajistit jen sloučeniny s polárními skupinami či heteroatomy (prakticky jen O, N, halogeny). Polymerními analogy tohoto druhu jsou polyethery a polyacetal. Z chemie nízkomolekulárních látek je známo, že pomocí crown - etherů, solvatujících kationty solí, lze dostat do roztoku elektrolyt jinak (bez crown - etherů) v nepolárních rozpouštědlech zcela nerozpustný. Polymerními analogy crown - etherů mohou být řetězce poly(etherů) a poly(acetalů), mohou obalit částičku plniva jako crown - ether kation. Mají tedy velkou afinitu k plnivu. Blokované nebo roubované kopolymery polyalkenů s poly(ethery) resp. poly(acetaly) jsou tedy hledanými polymerními kompatibilizačními přísadami. Tyto kopolymery mají v kompozitech ještě další, z hlediska zpracování velmi vítanou, funkci. Bloky či rouby z poly(etherů) tají při nižší teplotě než polyalkeny a jejich tavenina působí při zpracování jako mazadlo. Směs lépe zatéká do forem. Přitom jsou bloky s heteroatomy vázány k polyalkenovému řetězci kovalentními vazbami, nemohou být tedy vytěsňovány.

Myšlenka, použít kopolymery uvedených typů jako kompatibilizační přísady nemohla být donedávna realizována, protože nebyl znám způsob přípravy těchto kopolymerů. Teprve po nalezení způsobu jejich syntézy (viz AO 190 127, AO 220 722, AO 238 488, AO 238 940, AO 240 627, AO 248 854) je možno prakticky dokázat vynikající kompatibilizační účinky těchto sloučenin.

Vynález dále osvětlí několik příkladů. Díly a % v příkladech jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak, PP je polypropylen.

P ř í k l a d 1 srovnávací

V laboratorním hnětáku Plasticorder BRABENDER byly promíchávány při 403 K po dobu 10 minut složky kompozitu (celkem 70 g): polypropylen MOSTEN 55 212 stabilizovaný thermo- a fotooxidačními stabilizátory (60 %) + 40 % uhličitanu vápenatého značky Durcal 2 upravený (0,3 % kyseliny stearové a 0,5 % stearátu vápenatého).

P ř í k l a d 2

Postupováno jako v příkladu 1, avšak zhněteny následující složky kompozitu. Polypropylen Mosten 55 212 (45 %), 40 % Durcal 2 neupravený, 15 % kopolymeru polypropylenu s poly(oxyetylen)ovými (PEOX) bloky a rouby (95 % PP, 5 % PEOX; číselná molová hmotnost PP páteře cca 20 000, molová hmotnost PEOX bloků 3 až $6 \cdot 10^3$). Vazební skupiny x tvoří zbytek siloxoniové-
ho dikationtu $\text{SI}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$

P ř í k l a d 3

Postupováno jako v příkladu 1, smíchány byly složky: polypropylen Mosten 55 212 (55 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 5 % kopolymeru jako v příkladu 2.

P ř í k l a d 4

Postupováno jako v příkladu 1, složení kompozitu: polypropylen Mosten 55 212 (58 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 2 % kopolymeru jako v příkladu 2.

P ř í k l a d 5

Postupováno jako v příkladu 1, avšak zhněteny následující složky kompozitu: polypropylen Mosten 55 212 (45 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 15 % kopolymeru polypropylenu s poly(oxyetylen)ovými (PEOX) bloky a rouby (5 % PP, 95 % PEOX), ve kterém x byly $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ z bis B⁺_p xylen alfa, alfa'-diyllového dikationtu

P ř í k l a d 6

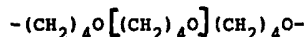
Postupováno jako v příkladu 1, smíchány byly složky: polypropylen Mosten 55 212 (55 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 5 % kopolymeru jako v příkladu 5.

P ř í k l a d 7

Postupováno jako v příkladu 1, složení kompozitu: polypropylen Mosten 55 212 (58 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 2 % kopolymeru jako v příkladu 5.

P ř í k l a d 8

Postupováno jako v příkladu 1, avšak zhněteny následující složky kompozitu: polypropylen Mosten 55 212 (45 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 15 % terpolymeru polypropylenu s poly(oxyetylen)ovými (PTHF) bloky. Poměr polyetherů 1:1 (počítáno na monomerní jednotky) mol, molová hmotnost polyetherů 3 až $6 \cdot 10^3$ (PEOX), 10 až $17 \cdot 10^3$ (PTHF), poměr polypropylenu k polyetherům = 5:95, v němž skupiny x vznikly polymerací tetrahydrofuranu pomocí 4-chlorfenyldiazoniumhexafluorofosfátu nebo $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{O}$ a měly strukturu:



P ř í k l a d 9

Postupováno jako v příkladu 1, smíchány byly složky: polypropylen Mosten 55 212 (55 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 5 % kopolymeru jako v příkladu 8.

P ř í k l a d 10

Postupováno jako v příkladu 1, složení kompozitu: polypropylen Mosten 55 212 (58 %) a 40 % Durcal 2 neupravený + 2 % kopolymeru jako v příkladu 8.

Z kompozitů, popsaných v příkladech 1 až 10 byly vylisovány zkušební tělíska a standardními testy změřeny meze kluzu σ_k (MPa), tažnost ϵ (%) rozměrová, rázová houževnatost v tahu RHT (kJm^{-2}), vrubová houževnatost VH (kJm^{-2}) a ve většině případů i index toku taveniny ITT (g/10 min) a tepelná odolnost dle VICATA VIC ($^{\circ}\text{C}$).

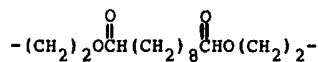
Výsledky měření předkládá následující tabulka.

T a b u l k a

Příklad	σ_k		RHT	VH	ITT _{21N}	ITT _{49N}	VIC
1	22,1	440	234	5,8	0,66	2,97	103
2	19,5	510	339	6,3			
3	21,5	450	271	6,1	0,81	3,35	
4	21,6	280	228	6,3	0,43	1,93	109
5	kaučukovitý, lepí						
6	15,4	570	367	8,2	6,24	23,30	
7	18,6	488	245	7,6	1,13	5,9	100
8	kaučukovitý, lepí						
9	17,0	510	234	8,5	10	38,5	
10	18,8	320	187	7,4	1,2	5,1	102

P ř í k l a d 11

Postupováno jako v příkladu 3, avšak místo kopolymeru PP-PEOX byl použit kopolymer polypropylen - b, g - poly(oxymetylen), v němž X byly aiestery z oktametylen -bis-dioxolen-
-ylium B⁺-ovéhoho:



P ř í k l a d 12

Postupováno jako v příkladu 4, avšak místo kopolymeru PP-PEOX byl použit kopolymer polypropylen -b,g-poly(oxypopylen).

P ř í k l a d 13

Postupováno jako v příkladu 3, avšak kompatibilizační přísada byla kopolymer ataktické-ho polypropylenu totožného sumárního složení.

P ř í k l a d 14

Postupováno jako v příkladu 3, avšak kompatibilizační přísada byl kopolymer polypropyleno-vého oleje s polyethery o sumárním složení totožného s uvedeným příkladem.

P ř í k l a d 15

Polyetylen FB-29 (55 %) + 40 % Durcal 2 neupravený + 5 % kopolymeru polyetylen s bloky a rouby poly(oxetyleny) (96 % Pe, 4 % PEOX - molová hmotnost bloků (roubů) cca 2 500) smícháno při 400 K (10 min.) v laboratorním hnětáku Plasticorder BRABENDER, z kompozitu vylisovány zkušební tělíska a testovány jeho mechanické vlastnosti. Ve srovnání se standardem

(60 % PE, 40 % Durcal upraveného) vykazovaly vzorky s kopolymerem vyšší houževnatost.

P ř í k l a d 16

Postupováno jako v příkladu 15, místo polyetylenu FB 29 byl použit kopolymer propylen - etylen TATREN KD 703. Vrubová houževnatost vzrostla o 55 % poměrových oproti standardu (60 % kopolymeru TATREN KD 703, 40 % Durcalu upraveného).

P ř í k l a d 17

Postupováno jako v příkladu 15, místo polyetylenu FB 29 byl použit terpolymer poly(propylen-Co-etylen-Co-1,4-hexadien) NORDEL 1 040. Vrubová houževnatost vzrostla o 50 % poměrových proti standardu za současného zvýšení indexu toku taveniny.

P ř í k l a d 18

Použity složky kompozitu jako v příkladu 6, avšak v různých poměrech:

- 18/1:95 % PP, 4 % CaCO_3 , 1 % kopolymeru
- 18/2:70 % PP, 25 % CaCO_3 , 5 % kopolymeru
- 18/3:20 % PP, 70 % CaCO_3 , 10 % kopolymeru

Ve všech případech nahradila přítomnost kopolymeru standardní úpravu plniva; v případech 18/2 a 18/3 se zvýšil index toku taveniny o cca 800 % poměrových.

P ř í k l a d 19

Postupováno jako v příkladu 6, avšak místo uhličitanu vápenatého byla použita různá minerální plniva:

- 19/1 Mastek
- 19/2 Skelná vlákna (průměr vláken cca $8 \cdot 10^{-5}$ m, délka 10 mm)
- 19/3 Skleněná balotina (průměr koulí 10^{-4} m)
- 19/4 Hydroxid hořečnatý
- 19/5 Jemně mletý kaolín
- 19/6 Částečně dehydratovaný hydroxid hlinitý $\text{AlO}(\text{OH})$
- 19/7 Kysličník titaničitý (mikromletý rutil)

P ř í k l a d 20

Postupováno jako v příkladu 19, avšak místo polypropylenu byl použit jiný polyalken, a to

- 20/1 Polyetylen
- 20/2 Kopolymer poly(propylen-Co-polyetylen)
- 20/3 Kopolymer poly(propylen-Co-polyetylen-Co-poly-1,4hexadien).

P ř í k l a d 21

Postupováno jako v příkladu 19, avšak obsah polymerní matrice a minerální složky se měnil jako v příkladu 18, tedy:

- 21/1 95 % PP, 4 % minerálního plniva podle příkladu 19, 1 % kopolymeru
- 21/2 70 % PP, 25 % minerálního plniva podle příkladu 19, 5 % kopolymeru
- 21/3 20 % PP, 70 % minerálního plniva podle příkladu 19, 10 % kopolymeru

Ve všech příkladech 19 až 21 zajistila přítomnost kopolymeru kompatibilitu organické

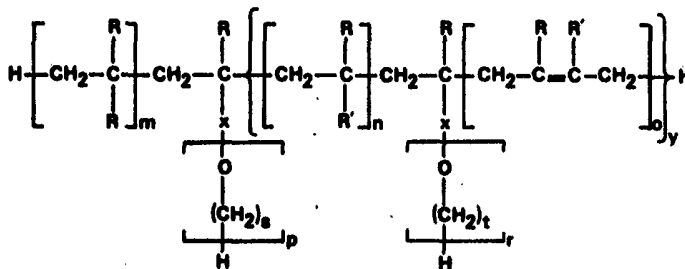
a minerální složky, snížení viskozity taveniny (ve srovnání se směsí, v níž byl kopolymer nahrazen polypropylenovou matricí) a zvýšenou houževnatost kompozitu.

Z naměřených hodnot vyplývá:

- 1 Kopolymer v množství 2 až 5 % zcela nahradí úpravu plniva, a to i v případech reprezentovaných příklady 2 až 4, v nichž kopolymer obsahoval jen malé množství polyetheru.
- 2 Kopolymer s vysokým obsahem polyetherů jsou velmi účinné a jejich množství kolem 15 % (příklady 5 a 8) je až nežádoucí.
- 3 Poly(oxybutylen) (PTHF) jako méně polárnější složka než poly(oxyetylen) (PEOX) tvoří přechod mezi matricí PP a polárním poly(oxyetylen)em. Ptoro kopolymer PP, na němž jsou navázány bloky jak PTHF tak PEOX je třeba do kompozitu dávkovat více než kopolymeru s bloky PEOX (srovnej příklady 7 a 9).
- 4 Přítomnost kopolymerů v kompozitech vedla ve všech případech ke zvýšení houževnatosti.
- 5 Kopolymer z příkladů 6, 7 a 9, 10 posouvají vlastnosti kompozitů směrem k elastomerům, přitom však značně zvyšují ITT a VH kompozitů.
- 6 I když kopolymer dodávají kompozitům částečně elastomerní vlastnosti, mění se za jejich přítomnosti tepelná odolnost VIC jen nepatrně.
- 7 Přítomnost kopolymerů znamená dokonalejší dispergaci plniva v matrici. Svědčí o tom nižší hodnoty směrodatných odchylek naměřených hodnot.
- 8 Přítomnost kopolymerů v kompozitech nejen že nahrazuje úpravu plniva, ale posouvá i celkové vlastnosti kompozitu do velmi žádoucích oblastí, jinými způsoby obtížně dosažitelných. Přitom lze množství kopolymeru citlivě měnit σ_k , ITT a VH kompozitů a tím přizpůsobovat vlastnosti kompozitu požadavkům konstruktérů.

P R E D M Ě T V Y N Á L Ě Z U

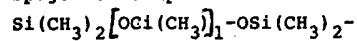
Kompozity polyalkenů s minerálními plnivy, obsahující polymerní kompatibilizační složku vyznačené tím, že obsahují 30 až 90 % hmotnostních poly(alkenu), 1 až 70 % hmotnostních minerálního plniva a 1 až 15 % hmotnostních kopolymeru obecného vzorce



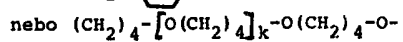
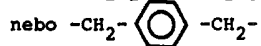
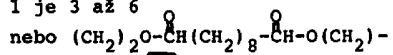
kde

R a R' je vodík nebo metyl

x je spojovací skupina



l je 3 až 6



kde k je 1 až 20, m = 50 až 500, n = 0 až 500, o = 0 až 50, p, r = 10 až 500, s, t = 1 až 5, y = 0 až 100.