ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249408

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 L 23/16,
C 08 K 3/26

(22) Přihlášeno 05 06 85
(21) PV 4017-85

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)
Autor vynálezu

POLOUČEK EDUARD prom. chem., PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc.,
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., FORAL JIŘÍ ing.,
ČERMÁK FRANTIŠEK prom. chem., HOLMAN MIROSLAV,
KEBRLE ONDŘEJ ing., BRNO

(54) Kompozitní materiál na bázi kopolymerů propylenu s etylenem

Řešení se týká kompozitního materiálu na bázi kopolymerů propylenu s etylenem a hydroxidu hořečnatého. Obsahuje 30 až 70 % hmotnostních kopolymeru propylenu s etylenem s 2 až 8 % hmotnostními etylenu, modifikovaného peroxidickým odbouráním v přítomnosti moderátoru na index toku taveniny 1 až 15 g/10 min. při 21 N 230 °C s minimálně 7násobnou změnou indexu toku a 30 až 70 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého s hydrofobní povrchovou úpravou vyššími mastnými kyselinami anebo jejich solemi anebo estery, charakterizovaného průměrnou velikostí částic v rozsahu 0,5 až 5 /um. Materiál je nehořlavý a má dobré mechanické vlastnosti.

Vynález se týká kompozitního materiálu tvořeného směsí kopolymerů propylenu s etylenem a hydroxidu hořečnatého.

Pro řadu aplikací především v dopravní technice jsou požadovány snadno zpracovatelné vstřikovací materiály, které mají jednak dostatečnou tuhost a současně houževnatost při nízkých teplotách.

Nejrozšířenějšími materiály pro tyto aplikace jsou směsi polypropylenu s kaučuky EP nebo EPDM, jejichž tuhost je možno zvýšit přídavkem různých plniv. Aby bylo dosaženo žádoucí houževnatosti, musí mít použitý kaučuk vysokou molekulární hmotnost, což se však nepříznivě projevuje zhoršenou zpracovatelností těchto směsí.

Jinou možností je použití kopalymerů propylenu s etylenem, které však zpravidla nemají při nízkých teplotách potřebnou houževnatost a mají navíc nízký modul pružnosti. Modul pružnosti těchto kopolymerů je možno zvýšit přísadou anorganických plniv, což však vede zpravidla ke snížení houževnatosti při nízkých teplotách.

Nyní bylo zjištěno, že kombinací speciálních níže specifikovaných kopolymerů s etylenem s vhodným typem hydroxidu hořečnatého je možno získat snadno zpracovatelné materiály, které při dostatečném modulu pružnosti mají překvapivě vysokou houževnatost a navíc jsou požárně bezpečné, to je jsou buď samozhášivé (při obsahu 40 až 50 % $Mg(OH)_2$) nebo nevznětlivé (při obsahu 60 % $Mg(OH)_2$) a při působení žáru neuvolňují toxické produkty.

Předmětem vynálezu je kompozitní materiál na bázi kopolymerů propylenu s etylenem, hydroxidu hořečnatého a případně dalších zpracovatelských přísad, který obsahuje 30 až 70 % hmotnostních kopolymeru propylenu s etylenem obsahujícího 2 až 8 % hmotnostních etylenu, modifikovaného peroxidickým odbouráním v přítomnosti moderátorů na index toku taveniny 1 až 15 g/10 min (při 21 N, 230 °C) s minimálně 7násobnou změnou indexu toku a 30 až 70 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého s hydrofobní povrchovou úpravou vyššími mastnými kyselinami s 16 až 24 uhlíkovými atomy anebo jejich solemi anebo estery, charakterizovaného průměrnou velikostí částic v rozsahu 0,5 až 5 /um.

Vhodné typy kopolymerů pro výrobu kompozitního materiálu podle vynálezu jsou charakterizovány tím, že kopolymerace je prováděna při koncentraci vodíku nižší, než 0,3 % molárních v plynné fázi reaktoru k dosažení indexu toku kopolymeru nižšího, než 1 g/10 min. a vzniklý kopolymer je za přídavku organických peroxidů a moderátorů resp. stabilizátorů řízeně degradován při teplotě 190 až 300 °C na indexu toku 1 až 15 g/10 min. Příprava vhodných kopolymerů je popsána v AO 243 047 a v AO 239 716.

Vhodný typ hydroxidu hořečnatého je charakterizován vysokou chemickou čistotou (obsah MnO pod 0,011 % hmotnostní), specifickým povrchem v rozsahu 5 až 30 m^2/g, průměrnou velikostí částic v rozsahu 0,5 až 5 /um a hydrofobní povrchovou úpravou vyššími mastnými kyselinami se 16 až 24 uhlíkovými atomy, jejich solemi anebo estery. Takto definovaný hydroxid hořečnatý umožňuje dosažení rovnoměrné dispergace plniva v polymerní matrici, která je nutnou podmínkou pro dosažení mechanických vlastností.

Vedle polymeru a plniva může obsahovat kompozitní materiál zpracovatelské přísady, jejichž příkladem jsou :
- vápenaté, hořečnaté nebo zinečnaté soli vyšších mastných kyselin C_{16} až C_{22}, například stearáty, oleáty
- estery vyšších mastných kyselin C_{16} až C_{22}, například monoglycerid kyseliny stearové.

Dalšími běžně používanými přísadami jsou antioxidanty, z nichž se osvědčily :
- fenolické, různě substiované ke zvýšení snášenlivosti s polymerem, například 2,6-di.terc-butyl-p-krezol, 2,2´-methylen-bis-(4-methyl-6-terc.butylfenol), 2,6-dimethyl-4-oligopolypropenylfenol.

- dialkylfosfity, například tri-n-dodecylfosit
- diestery kyseliny thiodipropionové, například distearyl- β,β'-thiodipropionát

Dále je možno přidat pigmenty, případně světelné stabilizátory.

Vlastní příprava kompozitních materiálů obsahujících 30 až 70 % hmotnostních upraveného hydroxidu hořečnatého se s výhodou provádí v kontinuálních hnětičích, například ve dvojšnekovém hnětiči fy Werner & Pfleiderer nebo v KO - hnětiči fy Buss následovně :
Do vstupního pásma hnětiče je dávkován samostatně granulovaný kopolymer propylenu s etylenem a práškový hydroxid hořečnatý, který se předem smísí s dalšími přísadami (maziva, antioxidanty, pigmenty). Při výrobě materiálu s vysokým obsahem plniva (například 70 % hmot.) je výhodné dávkovat do vstupního pásma jen část plniva, zbytek pak do druhého pásma.

Ekonomickou výhodou výroby kompozitních materiálů podle předloženého vynálezu je možnost získat materiály, které jsou současně houževnaté i požárně bezpečné. To umožní široké aplikace těchto materiálů, především v interierech dopravních prostředků (automobilů a železničních vagonů), což sníží nebezpečí zranění (křehkého lomu) i otrav osob v případě havárií, které jsou často spojeny se vznikem požárů.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady. Díly a procenta uváděná v příkladech jsou hmotnostní. Index toku byl stanoven podle ČSN 64 0861, kyslíkové číslo podle ČSN 64 0756, rázová houževnatost (RHT) v tahu podle DIN 53 448, vrubová houževnatost měřena podle ČSN 64 0612, modul pružnosti v ohybu podle ČSN 64 0614.

P ř í k l a d 1

Do násypky dvojšnekového směšovacího extruderu Werner & Pfleiderer ZDSK 53 bylo dávkováno 40 až 60 dílů kopolymeru propylenu s 2,5 % etylenu chrakterizovaného indexem toku, který byl vyroben řízeným odbouráním komerčního kopolymeru s původním indexem toku 0,7 g/10 min. za přítomnosti peroxidu a moderátoru a 60 až 40 dílů hydroxidu hořečnatého hydrofobizovaného 2 % stearinu charakterizovaného průměrnou velikostí částic 0,8 /um. Z vyrobeného granulátu byla připravena vstřikováním zkušební tělesa.

Vlastnosti kompozitů připravených z materiálů podle vynálezu byly porovnány s vlastnostmi dosaženými při použití reaktorového typu kopolymeru podobného indexu toku.

Tabulka

Kopolymer P-E	$Mg(OH)_2$ (%) KČ	I.T. (g/10 min.)	Zatékavost (cm)	Modul (GPa)	Vrubová houževnatost (kJ/m^2) 23 °C	0 °C	-20 °C
Odbourany	0 18,5	5,1	69	0,96	20	5,8	3,9
Odbourany	40 23,0	7,0	72	1,9	NP	25,9	4,7
Odbourany	50 25,9	6,8	68	2,3	NP	12,7	2,5
Odbourany	60 29,2	6,5	63	2,7	19	3,4	1,1
Reaktorový	0 18,5	4,8	87	1,4	9,2	3,4	1,9
Reaktorový	40 23,0		83	2,7	27,7	6,6	2,6
Reaktorový	50 25,9		71	3,3	12,2	2,6	1,6
Reaktorový	60 29,2		69	3,5	9,7	2,6	1,3

Vysvětlivky : KČ = kyslíkové číslo
NP = nepřeraženo
I.T. = index toku taveniny

Zatékavost ve spirále s průřezem 3 x 5 mm, teplota taveniny 260 °C, teplota formy 60 °C, tlak 72 MPa.

Z tabulky je zřejmé, že především materiál z odbouraného kopolymeru obsahující 40 % hydroxidu hořečnatého má vynikající houževnatost při vysoké tuhosti a samozhášivosti.

P ř í k l a d 2

Postup jako v příkladě 1, byly použity blokové kopolymery propylenu s etylenem připravené odbouráním kopolymerů stejného složení s výchozím indexem toku 0,02 a 0,01 g/10 min. Vlastnosti neplněných i plněných kopolymerů uvádí tabulka :

Tabulka : Vlastnosti kopolymerů a kompozitů s $Mg(OH)_2$

% etylenu	% $Mg(OH)_2$	I.T. (g/10)	Modul (GPa)	RHT ($kJ.m^{-2}$)	Vrubová houževnatost ($kJ.m^{-2}$) -20 °C	-40 °C
5,0	0	2,8	0,7	500	7,8	3,7
	20	3,1	1,2	450	7,0	4,0
	40	3,5	1,6	350	6,7	4,1
6,5	0	5,9	0,6	930	12,7	3,8
	40	7,7	1,7	760	9,3	5,0
8,0	0	4,6	0,7	500	11,5	3,6
	40	9,1	1,6	720	12,9	4,6

P ř í k l a d 3

Postupem jako v příkladu 1, byly blokového kopolymeru propylenu s 5 % etylenu a indexem toku 3,5 použitého i v příkladu 2, byly připraveny kompozity s 40 % hydroxidu hořečnatého hydrofobizovaného přídavkem různých hydrofobizačních činidel.

Vlastnosti kompozitů v závislosti na povrchové úpravě jsou uvedeny v tabulce :

Povrchová úprava	Modul (GPa)
2 % stearátu vápenatého	1,7
3 % glycerin monostearát	1,5
2,5 % kyselina olejová	1,5
2 % kyseliny stearové spolu s 2 % glycerin monosterát	1,6

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Kompozitní materiál na bázi kopolymerů propylenu s etylenem, hydroxidu hořečnatého a případně dalších zpracovatelských přísad vyznačený tím, že obsahuje 30 až 70 % kopolymeru propylenu s etylenem obsahujícího 2 až 8 % hmotnostních etylenu odbouraného na index toku taveniny 1 až 15 g/10 min. při 21 N, 230 °C s minimálně 7násobnou změnou indexu toku a 30 až 70 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého s hydrofobní povrchovou úpravou vyššími mastnými kyselinami anebo jejich solemi anebo estery, charakterizovaného průměrnou velikostí částic v rozsahu 0,5 až 5 µm.

Severografia, n. p., MOST Cena 2,40 Kčs