



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

229878

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 28 10 82
(21) (PV 7671-82)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/06

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

MOKRÝ JOZEF ing. CSc., SZULÉNYI FRANTIŠEK ing. CSc.,
STŘESINKA JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) Kompozit polyvinylchloridu so zlepšenými fyzikálno-mechanickými
vlastnosťami

Vynález sa týka kompozitu polyvinylchloridu, ktorý má zlepšené fyzikálno-mechanické vlastnosti, najmä rázovú húževnatosť. Kompozit pozostáva z 95 až 75 % hmot. d. polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu, 5 až 25 hmot. d. polyuretánu a/alebo polyuretánmočoviny a z 0,5 až 5 hmot. d. antimonitého a/alebo bárnateho, bárnato-zinočnatého, vápenato-zinočnatého tepelného stabilizátora polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu, s výhodou v kombinácii s chelátorom v pomere stabilizátora ku chelátoru 3:1.

Vynález sa týka kompozitu polyvinylchloridu so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, najmä rázovou húževnatosťou, z fyzikálnych zmesí polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu a termoplastického polyuretánového elastoméru za prítomnosti pomocných látok.

Na prípravu kompozitu polyvinylchloridu najmä so zreteľom zvýšiť húževnatosť polyvinylchloridu sa použili polyuretánové elastoméry Estan 5701 a LK 1321 pripravené metódou liatia v množstve 10 % hmot. (NSR pat. 1 544 776, NSR pat. 1 494 962), liate elastoméry pripravené z predpolyméru a glykolov /Figlowski J., Skowroński T., Masiulaniš B.: Angew. Chemie 85, 129 (1980)/ a prášková termoplastická polyuretánmočovina s približne rovnakou distribúciou častíc ako polyvinylchlorid (AO 195 194). Pre popisované zmesi polymérov sú použiteľné tie isté tepelné stabilizátory polyvinylchloridu ako pre tepelné spracovanie samotného polyvinylchloridu, napr. mydlá bária, vápnika a olova vyšších masných kyselín laurovej a steárovej, ďalej cínčitá a bárnato-kademnatá v množstve 2 až 5 % hmot.

Bolo zistené, že organokovové stabilizátory cínčité, olovnaté a kademnaté zapríčiňujú degradáciu polyuretánu v procese tepelného spracovania. Pri teplotách 130 až 140 °C nastáva rozklad sieťovacích alofanátových a biuretových väzieb polyuretánu za vzniku voľnej -NGO skupiny, ktorá pôsobením silného katalytického účinku kovu v rade cín olovo kadmium vstupuje do reakcie s iným kyslým vodíkom, napr. vzdušnou vlhkosťou, ligandom stabilizátora a pod. V dôsledku nevratnej reakcie -NGO skupiny sa potom v procese chladenia nevytvárajú pôvodné alofanátové a biuretové väzby priečneho zosietenia, podstatne klesne molekulová hmotnosť segmentov polyuretánu, čím sa skokovite zmenia aj fyzikálno-mechanické vlastnosti elastoméru.

Uvedené nevýhody sú odstránené u kompozitu polyvinylchloridu so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, najmä rázovou húževnatosťou, z fyzikálnych zmesí polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu a termoplastického polyuretánového elastoméru za prítomnosti pomocných látok, ktorý pozostáva z 95 až 75 hmot. d. polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu, 5 až 25 hmot. d. polyuretánu a/alebo polyuretánmočoviny, s výhodou v práškovom stave a 0,5 až 5 hmot. d. antimonitého a/alebo bárnateho, bárnato-zinočnatého, vápenato-zinočnatého tepelného stabilizátora polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu, s výhodou v kombinácii s chelátorom v pomere stabilizátora ku chelátoru 3:1.

Výhodou stabilizácie zmesí polyvinylchlorid-polyuretán predmetnými stabilizátormi je skutočnosť, že za ich prítomnosti pri teplotách tepelného spracovania neprebíha nevratný rozklad polyuretánu. V prípade použitia bežných druhov tepelných stabilizátorov, ako sú cínčité, olovnaté a kademnaté, vedie tento rozklad k tvorbe kratších segmentov polyuretánu bez priečneho zosietenia s nižšou molekulovou hmotnosťou, čo sa v konečnom dôsledku prejaví v znížení modifikačného účinku.

Ako príklad možno uviesť húževnatú zmes polyvinylchloridu s termoplastickou práškovou polyuretánmočovinou, ktorá spracovaním za rovnakých podmienok a aj zloženia poskytuje v prípade použitia antimonitého stabilizátora materiál s vrubovou húževnatosťou $60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ v prípade použitia cínčitého stabilizátora len $4,5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Na prípravu kompozitu polyvinylchloridu so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami sú ako tepelné stabilizátory polyvinylchloridu vhodné len tie zlúčeniny, ktoré nespôsobujú počas teplotného spracovania zmesí nevratnú degradáciu polyuretánu. Takýmito stabilizátormi sú zlúčeniny antimónu (Stabilizátor SB-1, Stabilizátor SB-2), bárnaté, bárnato-zinočnaté (Irgastab BZ 505, Interstab M-174) a vápenato-zinočnaté (Interstab M-195, Interstab M-171), v množstve 0,5 až 5 hmot. d., s výhodou používaných za prítomnosti chelátorov, napr. Phosclere P-315 v koncentrácii 0,1 až 2 % hmot. na polyvinylchlorid.

Okrem týchto kovových stabilizátorov je možné použiť aj nekovové stabilizátory, napr. alfa-fenylindol /Interstab C-26), estery kyseliny aminokrotónovej (AC-8) a mnohé ďalšie.

Je všeobecne známe, že účinok týchto stabilizátorov je slabší ako bežných cínčitých, olovnatých a kademnatých stabilizátorov, a preto pri výbere druhu a množstva sa treba riadiť podmienkami tepelného namáhania, za ktorých sa bude zmes spracovávať.

U kompozitu polyvinylchloridu so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami pripraveného za použitia predmetných stabilizátorov sa modifikačný účinok polyuretánu výrazne prejaví vo vlastnostiach kompozitu, v prípade použitia bežných typov cínčitých, olovnatých a kademnatých stabilizátorov za inak rovnakých podmienok prípravy a zloženia zmesi je účinok nepatrný. Ďalšie podrobnosti prípravy zmesi a vlastností kompozitu sú zrejmé z príkladov.

Na prípravu kompozitu podľa tohto vynálezu sú vhodné prakticky všetky druhy suspenzného a emulzného polyvinylchloridu a z kopolymérov, najmä kopolyméry vinylchloridu s olefinmi. Postup prípravy kompozitu cez fyzikálne zmesi polymérov dovoľuje pripraviť finálny materiál s požadovanými vlastnosťami z bežne vyrábaných suspenzných či emulzných druhov polyvinylchloridu, a teda nie je potrebné vyrábať špeciálne typy polyvinylchloridu, napr. kopolymerizáciou vinylchloridu s inými olefinickými zlúčeninami, pričom homogenizácia polyvinylchloridu a polyuretánu nie je náročná.

Termoplastické polyuretánové elastoméry sa pripravujú metódou liatia z predpolyméru, ktorý sa získava reakciou polyesterpolyolu, polyéterpolyolu s diizokyanátmi a následnou reakciou s predĺžovačom retazca, ako sú glykoly, diamíny, aminoalkoholy, napr.: 1,4-butyldienglykol, monoetyldienglykol, etanolamin a pod. Na prípravu fyzikálnych zmesí a kompozitov sú zvlášť výhodné polyuretány práškové s približne rovnakou veľkosťou a distribúciou častíc ako polyvinylchlorid. Jedným z postupov prípravy práškovej termoplastickej polyuretánmočoviny je reakcia predpolyméru s vodou vo vodnej fáze v prítomnosti dispergátora.

Z pomocných látok sa okrem tepelných stabilizátorov polyvinylchloridu používajú ešte vosky a mazadlá v množstve 0,5 až 2 % hmot., predovšetkým vápenaté soli mastných kyselín, napr. kyseliny laurovej, steárovej, ďalej polyetylén a mnohé iné. Ďalšiu skupinu pomocných látok tvoria cheláty, zhášače, pigmenty, plnidlá a pod.

Pr í k l a d 1

Zmes 100 g suspenzného polyvinylchloridu (Sloviny 683, K-hodnota 68, viskozitné číslo 115 cm³/g, sypaná hmotnosť 560 kgm⁻³), 8 g polyuretánmočoviny (mol. hmotnosť 190 000 g mol⁻¹, teplota plastifikovania 140 až 150 °C, sypaná hmotnosť 600 kgm⁻³, veľkosť častíc 40 až 250 μm), 3 g antimonitého stabilizátora SB-1 a 0,5 g Wachs E sa zhomo-genizuje v miešači s 3 000 ot. min⁻¹ počas 10 min. Spracovaním zmesi na kalandrovacom stroji pri teplote 175 °C počas 5 min sa zhotoví fólia o hrúbke 0,6 mm a jej lisovaním pri teplote 175 °C a tlaku 30 MPa skúšobná platnička hrúbky 4 mm. Kompozit polyvinylchlorid/polyuretán má vrubovú húževnatosť 60 kJ . m⁻² meranú pri teplote 20 °C metódou Charpy podľa ČSN 64 0612 a tvarovú stálosť za tepla 83 °C meranú metódou podľa Vicata ČSN 64 0145.

Pr í k l a d 2

Fyzikálna zmes sa pripraví podľa príkladu 1 s tým, že ako stabilizátor sa použije 2,5 g cínčitého stabilizátora Meister Z-410. Hmotu pripravenú postupom podľa príkladu 1 má vrubovú húževnatosť 4,5 kJ . m⁻² a tvarovú stálosť za tepla 78 °C.

Pr í k l a d 3

Zmes 100 g emulzného polyvinylchloridu (Sloviny E-621, K-hodnota 60,8, sypaná hmotnosť 550 kgm⁻³, obsah častíc nad 0,25 mm 0,008 %, pod 0,063 mm 28 % hmot.), 10 g granulátu polyuretánového elastoméru pripraveného reakciou 100 g predpolyméru o obsahu 6,2 % hmot. volných -NCO skupín (hmotnostný pomer Desmophen 2000: 4,4'-metándifenyldiizokyanát = 2,6 : 1)

a 6,8 g 1,4-butándiolu (rozmer granúl 2 mm x 2 mm x 2 mm, sypná hmotnosť 420 kgm⁻³), 4,5 g vápenato-zinočnatého stabilizátora Interstab M-195, 1,5 g chelátora Phosclere P-26 a 1 g polyetylénu sa intenzívne zamieša vo vysokoobrátkovom miešači s 3 000 ot . min⁻¹. Zmes sa spracováva postupom podľa príkladu 1, vrubová húževnatosť materiálu je 21,2 kJm⁻² a Vicat 80 °C.

P r í k l a d 4

Vo vysokoobrátkovom miešači sa zamieša 100 g suspenzného polyvinylchloridu (Sloviny 701, K-hodnota 70, viskozitné číslo 120 cm³/g, sypná hmotnosť 460 kgm⁻³, obsah prchavých látok max. 0,3 % hmot.), 6 g polyuretánmočoviny špecifikovanej v príklade 1, 5 g Irgastabu BZ 505, 2 g Phosclere P-315, 0,4 g Loxiol G-10 a 1 g Paraloid K-120-N.

Na vytlačovanie zmesi sa použil jednozávitkový vytlačovací stroj Brabender 751 s D = 30 mm L = 25 D a kompresiou 1:2. Vytlačovaný pás prierezu 4 x 10 mm má kvalitný lesklý povrch a vrubovú húževnatosť 23,3 kJm⁻².

P r í k l a d 5

Zmes polyvinylchloridu, polyuretánmočoviny a pomocných látok sa pripraví podľa príkladu 4, avšak stabilizátor je nahradený 3 g barnato-kademnatým Interstabom BaC-94. Zmes sa ďalej postupom podľa príkladu 4 spracuje na stroji Brabender 751. Vytlačovaný profil má zlú geometriu, je zvrásnený a má vrubovú húževnatosť 8,8 kJ/m².

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Kompozit polyvinylchloridu so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, najmä rázovou húževnatosťou, z fyzikálnych zmesí polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu a termoplastického polyuretánového elastoméru za prítomnosti pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z 95 až 75 hmot. d. polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu, 5 až 25 hmot. d. polyuretánu a/alebo polyuretánmočoviny, s výhodou v práškovom stave a z 0,5 až 5 hmot. d. antimonitého a/alebo bárnateho, bárnato-zinočnatého, vápenato-zinočnatého tepelného stabilizátora polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu, s výhodou v kombinácii s chelátorom v pomere stabilizátora ku chelátoru 3:1.