



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224414
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/10

(22) Přihlášeno 31 08 81
(21) (PV 6427-81)

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 01 12 85

(75)

Autor vynálezu

KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing., BRNO, FORAL JIŘÍ ing., ZASTÁVKA
U BRNA,
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., BRNO, PÁC JIŘÍ ing. CSc.,
IVANOVIC U BRNA,
PETRŮJ JAROSLAV RNDr., CSc., KŘIVÁNEK JOSEF RNDr. CSc., BRNO,
SEZIMA EDWARD, SEZIMOVO ÚSTÍ, NOVÁČEK FRANTIŠEK ing.,
TÁBOR,
KUČERA IVAN ing., DOUDA VLASTIMIL ing., SEZIMOVO ÚSTÍ

(54) Polypropylen pro výrobu tlustostěnných strukturně lehčených výrobků

Vynález se týká polypropylenu vhodného pro výrobu tlustostěnných lehčených výrobků. Tlustostěnné výrobky z termoplastických polymerů je výhodné vyrábět ve formě strukturně lehčené, kde na povrchu výrobku je kompaktní vrstva tloušťky 1 až 3 mm a jádro tvoří pěnový materiál. Důvody celosvětového rychlého rozvoje strukturně lehčených plastů jsou především:

- odstranění vnitřních napětí
- dosažení vysoké pevnosti v ohybu (důsledek sendvičové struktury)
- lepší tepelně-izolační vlastnosti
- lepší zvukově-izolační vlastnosti
- možnost opracování jako u dřeva.

Princip výroby strukturních pěn popisuje např. US 3.384.961 takto: Tavenina polymeru obsahující nadouvadlo je vedena do dutiny ohřáté formy. Forma je pak chlazená pod tlakem dostačujícím k tomu, aby bylo zabráněno vzniku bublin (pěny), dokud nevznikne tuhá povrchová vrstva žádané tloušťky; pak je tlak uvolněn, čímž vznikne zpěněné jádro.

Výroba strukturních pěn je odlišná od klasického zpěňování polyolefinů ve formě s přídavky plniv, nukleačních činidel a peroxidů, kdy polyolefin (většinou rozvětvený polyetylen) je zesítován a pak při vyšší teplotě se nadouvadlo rozloží za vzniku pěn v celém objemu výrobku.

Pozdější vývoj technologie strukturních pěn vedl k tomu, že tavenina je vstříkována do studené formy velkou rychlostí.

V současné době jsou nejrozšířenějšími termoplastickými polymery pro strukturně lehčené výrobky: houževnatý polystyren, ABS, polyetylen, polypropylen a polyamidy.

Pro zlepšení povrchového vzhledu výrobků ze strukturních pěn doporučuje US 3.962.154 připravek pigmentu lithoponu v množství 1 až 10 hmotnostních %.

Při výrobě strukturně lehčených výrobků z těchto materiálů se však objevily vážné problémy, jestliže aplikace (např. pro stavební dílce) vyžadují použití tloušťky stěn větší než 15 mm.

Tyto potíže je možno charakterizovat takto:

- i při ochlazení povrchové vrstvy výrobku na teplotu pod 50 °C je ve výrobku akumulované teplo tak velké, že po vyjmutí z formy dochází k silným deformacím výrobků, které značně omezují jejich použitelnost
- nepravidelná struktura pěny, ve které dutiny objemu několika mm³ výrazně zhoršují mechanické vlastnosti výrobků.

Tato situace znamená, že u tlustostěnných výrobků by vyžadovalo použití výše uvedených termoplastických polymerů tak dlouhé doby ochlazení, že výroba se stává neekonomickou.

Nepravidelné struktury pěny zabráňují nukleaci činníků. Vedle speciálních organických látek to jsou většinou pevné anorganické látky s velikostí částic do několika mikrometrů, které se přidávají do receptur pro strukturně lehčené výrobky v množstvích zpravidla do několika hmotnostních procent.

Při použití těchto receptur pro tlustostěnné výrobky se však ukázalo, že i tyto receptury tvoří nevyhovující pěny s nepravidelnými póry, nízkou pevností a stabilitou.

Tyto nevýhody byly odstraněny při použití směsi podle tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je polypropylen pro výrobu strukturně lehčených výrobků, obsahující polypropylen nebo jeho kopolymer s etylenem, minerální plniva, nadouvadla, antioxidanty a případně další zpracovatelské přísady, který obsahuje 10 až 70 hmotnostních % vápence o střední velikosti částic pod 63 μm mikromletého v přítomnosti 0,05 až 3 hmotnostních % organické látky obsahující karboxylovou funkční skupinu a uhlovodíkový řetězec s 10 až 28 uhlíkovými atomy.

Při použití kompozitního materiálu, jehož základní složky tvoří polypropylen a vápenec mikromletý za přítomnosti organické látky obsahující karboxylovou funkční skupinu, je možné výše uvedené potíže odstranit a při podstatně zkrácených cyklech vstřikování (o 40 a více %) dosáhnout:

- vyšší mechanické pevnosti
- žádoucí rozměrové stability.

Příčinou těchto příznivých výsledků je výhodná kombinace následujících efektů kompozitního materiálu vymezeného v předmětu vynálezu:

- nukleační účinek povrchově upraveného mikromletého vápence na rozklad nadouvadla (například azodikarbamidu) se projevuje tím, že plynná fáze vznikající rozkladem nadouvadla je pravidelně a jemně rozptýlena v okolí částic plniva,
- celkové množství tepla, které je potřebné k roztažení materiálu a k jeho ochlazení je u kompozitního materiálu značně menší než u čistého polypropyleny. To vyplývá přímo z toho, že specifické teplo polypropyleny ($1,7 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) je více než dvojnásobné ve srovnání se specifickým teplem vápence ($0,8 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
- tepelná vodivost kompozitního materiálu roste s obsahem mikromletého vápence. Například u neplněného polypropyleny činí $0,17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, při obsahu 40 hmotnostních % mikromletého vápence činí $0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, při obsahu 50 hmotnostních % mikromletého vápence činí $0,29 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Velké zvyšování tepelné vodivosti, ke kterému dochází při vysokých koncentracích jemně disperzních plniv bylo vysvětleno perkolační fononů a je předmětem čsl. přihlášky objevu (OPO 49-80),
- zvýšení modulu pružnosti (například při použití 40 hmotnostních % mikromletého vápence se

zvýší modul pružnosti v ohybu z 1,2 GPa na 2,3 GPa) umožňuje při chlazení výrobku dosáhnout dřívě, tj. při vyšší teplotě, „kritického“ modulu pružnosti, při kterém již nedochází k deformacím daného výrobku.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nevymezují ani neomezuji. Díly a procenta uváděná v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Pro desku rozměru $1 \times 1 \text{ m}$, tloušťky 15 mm byly použity následující materiály:

a) Polypropylen (Mosten 58.412) definovaný indexem toku 3,0 g/10 min. (dle ČSN 64 0861 – podmínka 12) s přísadou 0,3 % azodikarbamidu.

Podmínky vstřikování:

Vstřikovací rychlost: 330 mm s^{-1}

Celková doba vstřikovacího cyklu: 9,5 min.

Doba chlazení: 7 min.

Po 24 hodinách bylo zjištěno zborcení desky o 6 mm. Modul pružnosti materiálu (E): 1,3 GPa

b) Kompozitní materiál obsahující 60 % polypropyleny jako v případě 1a), 40 % vápence o střední velikosti částic ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$ mikromletého za přítomnosti 0,2 % stearinu (směsi vyšších mastných kyselin s převážující složkou C_{18}) a 0,3 % azodikarbamidu.

Podmínky vstřikování:

Vstřikovací rychlost: 290 mm s^{-1}

Celková doba vstřikovacího cyklu: 8,5 min.

Doba chlazení: 6 min.

Po 24 hodinách byla příčná nerovnost desky menší než 1 mm.

Modul pružnosti materiálu (E): 2,2 GPa.

c) Kompozitní materiál jako v příkladě 1b) s tím, že vápenec byl mlet za přítomnosti 0,2 % beheninu (směsi vyšších mastných kyselin s převážující složkou C_{22}).

Podmínky vstřikování i vlastnosti materiálu byly stejné jako v příkladě 1b).

Příklad 2

Pro desku rozměru $1 \times 1 \text{ m}$ tloušťky 15 mm byly použity následující materiály:

a) Kopolymer propyleny se 3 % etyleny (Mosten 52.517) charakterizovaný indexem toku 4,0 g/10 min. (dle ČSN 64 0861 – podmínka 12) s přísadou 0,3 % azodikarbamidu.

Podmínky vstřikování:

Vstřikovací rychlost: 350 mm s^{-1}

Celková doba vstřikovacího cyklu: 9 min.

Doba chlazení: 6,5 min.

Po 24 hodinách bylo zjištěno zborcení desky o 7 mm. Modul pružnosti materiálu (E): 1,0 GPa.

b) Kompozitní materiál obsahující 60 % kopolymeru jako v příkladě 2a), 40 % vápence o střední velikosti částic (d_{50}) 10 μm mikromletého za přítomnosti 0,2 % kyseliny laurové a 0,3 % azodikarbamidu.

Podmínky vstřikování:

Vstřikovací rychlost: $330 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Celková doba vstřikovacího cyklu: 8 min.

Doba chlazení: 5,5 min.

Po 24 hodinách byla příčná nerovnost desky menší než 1,5 mm. Modul pružnosti materiálu (4): 2,0 GPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polypropylen pro výrobu tlustostěnných strukturně lehčených výrobků obsahující polypropylen nebo jeho kopolymer s etylenem, minerální plniva, nadouvadla, antioxidanty a případně další zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že obsahuje 10 až

70 hmotnostních % vápence o střední velikosti částic pod $63 \mu\text{m}$ mikromletého v přítomnosti 0,05 až 3 hmotnostních % organické látky obsahující karboxylovou funkční skupinu a uhlovodíkový řetězec s 10 až 28 uhlíkovými atomy.