



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 357

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 10 78
(21) PV 6999-78

(51) Int. Cl.³ C 08 L 25/06
C 08 L 23/28

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)
Autor vynálezu ROSÍK LADISLAV ing. CSc., SEINER FRANTIŠEK ing., VEČERKA FRANTIŠEK ing.,
VIRT JAROMÍR ing., KRALUPY NAD VLTAVOU a HORÁK ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA

(54) Polymerní kompozit na bázi polystyrenu a chlorovaného polyethylenu

1

Vynález se týká polymerního kompozitu na bázi polystyrenu a chlorovaného polyethylenu. Tento kompozit má vynikající tažnost, vysokou houževnatost a lepší tepelnou odolnost nežli samotný polystyren. Je odolný vůči působení atmosférických vlivů jako slunečního záření nebo ozonu a vykazuje vyšší odolnost vůči působení chemikálií. Kompozit vykazuje též sníženou hořlavost.

Je známo, že k získání uvedených vlastností, t.j. zlepšených mechanických vlastností, zvýšené odolnosti vůči stárnutí a chemickým vlivům, jakož i zlepšených požárně-technických parametrů polymerů, se přidává do některých základních substrátů chlorovaný polyethylen (dále CPE). Tento polymer sám vykazuje některé vynikající vlastnosti a ve směsi s vhodným polymerním materiálem pak tyto do jisté míry předává vzniklému polymernímu kompozitu. Zatím se však aplikace CPE využívala výhradně ke zlepšení vlastností polymerů s polárními skupinami, jako je polyvinylchlorid a kopolymer akrylonitril-butadien-styren. Není popsáno použití chlorovaného polyethylenu v kombinaci s polystyrenem. Pravděpodobně z obav před nedostatečnou snášenlivostí obou polymerů v důsledku rozdílu polaritý molekuly nebyly tyto směsi dříve zkoušeny.

Nyní však bylo s překvapením zjištěno, že velmi dobré užité vlastnosti v mnoha směrech vykazuje polymerní kompozit, obsahující 50 až 95 % hmotnostních polystyrenu, 5 až 50 % hmotnostních CPE s obsahem chloru do 45 % hmotnostních a popřípadě 0 až 3 % hmotnostní

201 357

barnaté, vápenaté, zinečnaté nebo kademnaté soli organických kyselin nebo jejich směsí, 0 až 3 % hmotnostní epoxidické sloučeniny, 0 až 3 % hmotnostní stabilizátoru fosfitového typu a/nebo 0 až 2 % hmotnostní světelného stabilizátoru benzofenonového nebo benztriazolového typu nebo ze třídy stericky stíněných cyklických aminů, nebo jejich směsí, a/nebo 0 až 10 % hmotnostních sloučenin označovaných jako synergické přísady k retardérům hoření, s výhodou kysličníku antimonitého nebo metaboritanu barnatého.

Polystyrenem se rozumí homopolymer styrenu o mol. hmotnosti vyšší než 100 000.

CPE je chlorovaný polyethylen, t.j. produkt, získaný chlorací nízkotlakého polyethylenu do obsahu 45 % hmotnostních chemicky vázaného chloru.

Vhodnými organocíničitými sloučeninami jsou dibutylcínmaleát, dioktylcínmaleát, dibutylcín-dilaurát, di-n-oktylcín-di-(mono-2-ethylhexylmaleát), di-oktylcínmerkaptid, dibutylcín-dilaurylmerkaptid, dibutylcín-S,S'-di(isooktylthioglykolát) apod.

Jako příklad solí organických kyselin lze uvést barnatou a kademnatou sůl kyseliny laurové, směs vápenaté a zinečnaté soli kyseliny stearové, barnatou, kademnatou a zinečnatou sůl kyseliny kaprylové a pod.

Jako vhodné epoxidické sloučeniny lze použít epoxidovaný sojový olej, butylester kyseliny epoxystearové, 2-ethylhexylester kyseliny epoxystearové, fenylglycidylether, polykondenzační produkty epichlorhydrinu a bisfenolu A apod.

Jako stabilizátory fosfitového typu jsou označovány estery kyseliny fosforité, jako např. tris-(nonylfenyl)fosfit, tris-(fenyletylfenyl)fosfit, 2,4-dinonylfenyl-di-(4-mono-nonyl-fenyl)-fosfit, distearylpentaerythritoldifosfit apod.

Jako světelný stabilizátor benzofenonového typu lze použít např. 2,4-dihydroxybenzofenon, 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenon, 2-hydroxy-4-(2-ethylhexyloxybenzofenon) nebo 2,2-dihydroxy-4-methoxybenzofenon, 2-hydroxy-4-n-butyloxybenzofenon, bis(4-ethoxy-2-hydroxybenzofenon) a pod.

Vhodnými světelnými stabilizátory benztriazolového typu jsou např. 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benztriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-diterc.butylfenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2'-hydroxy-3'-terc.butyl-5'-methylfenyl)-5-chlorbenztriazol apod.

Příklady vhodných světelných stabilizátorů ze třídy sloučenin označovaných jako stericky stíněné cyklické aminy jsou bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebakát, 2,2,6,6,-tetramethyl-4-salicylaliminopiperidin-1-oxid apod.

Světelné stabilizátory lze použít jednotlivě nebo ve vhodných kombinacích.

Jako synergické přísady retardérů hoření lze v kombinaci s CPE užít sloučeniny antimonu, boru, molybdenu případně organické peroxidy, především však kysličník antimonitý nebo metaboritan barnatý.

Polymerní kompozit připravený podle vynálezu vykazuje několikanásobně vyšší houževnatost a tažnost nežli samotný polystyren (při zachování dobré pevnosti materiálu), vyšší tepelnou odolnost, dobrou odolnost vůči stárnutí a chemickým vlivům a výrazně lepší požárně-technické charakteristiky.

Houževnatost, tažnost i tepelná odolnost je dokonce podstatně vyšší nežli u tzv. houževnatých polystyrenů, a stejně tak je tomu i s odolností vůči stárnutí.

Odolnost vůči stárnutí, hodnocena ve veterometru podle ČSN 64 0772, se ukazuje jako dobrá už bez přídavku jakýchkoliv stabilizačních přísad. Vzhledem ke zvýšené možnosti odštěpování HCl fotochemickými nebo termooxidačními reakcemi je však účelné použít dalších přísad především ze skupiny látek označovaných jako akceptory halogenvodíku, případně chránit kompozit před působením světla přídavkem tzv. světelných stabilizátorů, čímž se odolnost vůči stárnutí dále zvyšuje. Za použití kombinace světelných stabilizátorů a kaceptorů HCl je pak dosahováno velmi dobré odolnosti vůči stárnutí.

Kompozit zkoušený vůči chemickým vlivům, ukazuje mnohem vyšší odolnost vůči aromátům, velmi dobře odolává parafinickým rozpouštědlům, jakož i minerálními kyselinám a zásadám. Požárně-technické charakteristiky, stanovené podle testu UL-94, ASTM D 635 a indexu podle Herpola, se ukazují podstatně příznivější a použije-li se k vyšším obsahům CPE ještě synergické činidlo, jako kysličník antimonitý, jsou tyto materiály použitelné náročným aplikacím v elektrotechnice.

Výhody použití polymerního kompozitu dle vynálezu jsou demonstrovány následujícími příklady.

Příklad č. 1 až 11

V příkladu 1 je pro srovnání uváděn samotný polystyren a jako příklad 2 je uveden pro srovnání komerční houževnatý polystyren, obsahující 5,5 % hm. polybutadienu. Podle vynálezu bylo připraveno 9 polymerních směsí. Složení směsí je uvedeno v tabulce I. Směsi se homogenizovaly v rychlomísiči Henschel, poté se materiál plastikoval na šnekovém vytlačovacím stroji na kompozit, který byl granulován. Z granulátu byla vystříknutím připravena normovaná zkušební tělesa pro stanovení sledovaných vlastností. Hodnoty sledovaných vlastností jsou shrnuty v tabulce II. Vlastnosti uvedené v tabulce II byly určeny podle následujících norem:

rázová a vrubová houževnatost	ČSN 64 0612
tažnost	ČSN 64 0506
tepelná odolnost	ČSN 64 0521
stárnutí ve veterometru	ČSN 64 0772
kyslíkové číslo	ČSN 64 0756
hořlavost plastů	UL - 94

Odolnost vůči stárnutí, hodnocená ve veterometru, je dále vyjadřována relativním indexem životnosti materiálu R, definovaným jako poměr doby expozice $T_{80\%}$ potřebné k poklesu hodnoty rázové houževnatosti na 80 % původní hodnoty u hodnoceného vzorku a u vzorku referenčního. Za referenční vzorek byl zvolen vzorek z příkladu č. 2, t.j. komerční houževnatý polystyren.

$$R = \frac{T_{\text{hodn.vzorku}}}{T_{\text{ref.vzorku}}}$$

T A B U L K A č. I

Příklad č.	Složení polymerní směsi		Další aditiva (hm.díly na 100 hm. dílu polymerní směsi)	
	Polystyren (% hm)	Chlorovaný polyetylen (% hm)	Kyslíčnick antimonitý	Stabilizační systém
1	100	0	0	0
2	Houževnatý polystyren		0	2,6-diterc.butyl-4-me- thylfenyl 0,15
3	95	5	0	0
4	90	10	0	0
5	80	20	0	0
6	70	30	0	0
7	60	40	0	0
8	60	40	4	0
9	60	40	8	0
10	60	40	8	dibutylcínmaleát 0,5
11	60	40	8	dibutylcínmaleát 0,5 tris(nonylfenyl)-fosfit 0,5 2-(2'hydroxy-5'-methyl- fenyl)benzotriazol 0,5

T A B U L K A č. II

Příklad č.	Houževnatost kJ/m ²		Tažnost %	Tepelná odolnost °C	Relativní životnost R	Kyslíkové číslo	Test UL - 94 verti- kální
	Vrubová	Rázová					
1	1,2	19 2	5,6	88	16,2	17,9	non V
2	9,0	108,5	44,0	94	1	17,8	non V
3	1,5	24,7	38,0	88	4,5	18,6	non V
4	1,7	36,8	42,5	90	5,2	19,0	non V
5	3,4	56,2	47,0	90	11,0	19,4	non V
6	9,4	64,7	46,1	92	19,9	20,4	non V
7	17,0	106,2	50,0	92	25	20,8	non V
8	15,2	92,0	42,0	92	23	21,0	V - 2
9	14,2	85,7	39,5	94	22	22,1	V - 1

10	14,0	86,2	41,0	90	25	21,9	V - 1
11	13,9	84,5	43,2	90	25	22,3	V - 1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polymerní kompozit na bázi polystyrenu a chlorovaného polyethylenu se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, sníženou hořlavostí a zvýšenou odolností vůči povětrnostním a chemickým vlivům, vyznačený tím, že obsahuje 50 až 95 % hmotnostních polystyrenu, 5 až 50 % hmotnostních chlorovaného polyethylenu s obsahem chloru do 45 % hmotnostních a popřípadě 0 až 3 % hmotnostní organocíničitě sloučeniny, 0 až 3 % hmotnostní barnaté, vápenaté, zinečnaté nebo kademnaté soli organických kyselin nebo jejich směsí, 0 až 3 % hmotnostní epoxidické sloučeniny, 0 až 3 % hmotnostní stabilizátoru fosfitového typu a/nebo 0 až 2 % hmotnostní světelného stabilizátoru bezofenonového nebo benztriazolového typu nebo ze třídy stericky stíněných cyklických aminů, nebo jejich směsí a/nebo 0 až 10 % hmotnostních sloučenin označovaných jako synergické přísady k retardérům hoření, s výhodou kysličníku antimonitého nebo metaboritanu barnatého.