



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 663

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 09 76
(21) PV 5880-76

(51) Int. Cl.³ G 08 L 23/06

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 01.06.83

(75)

Autor vynálezu

PETRŮ JAROSLAV RNDr. CSc., VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.,
ROVNER JIŘÍ ing., BRNO, DARMOVZAL OLDŘICH ing., BŘECLAV, KRATOCHVÍL
FRANTIŠEK ing., MACHÁČEK ZDENĚK doc. ing. dr CSc., NEJEDLÝ EMIL ing., BRNO
a PÁC JIŘÍ ing. CSc., IVANOVICE U BRNA

(54)

Způsob výroby stabilních houževnatých termoplastických směsných hmot

Vynález se týká výroby termoplastických směsných hmot na bázi polyetylenu nebo jeho kopolymerů a kalcinovaných aluminátů modifikovaných bazickými silany. Houževnatost směsné hmoty se výrazně zvyšuje, jestliže se výchozí složky obsahující případně iniciátory radikálových reakcí a síťující činidla hnětou v přítomnosti 0,01 až 1 hmotnostních % antioxidačních stabilizátorů zvolených ze skupiny fenolických antioxidantů, esterů kyseliny fosforité, esterů kyseliny thiodipropionové, síry nebo jejich synergických směsí.

Vynález se týká výroby termoplastických směsných hmot na bázi polyetylenů nebo jejich kopolymerů a kalcinovaných aluminosilikátů modifikovaných bazickými silany, které jsou popsány v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 202662.

Základní podmínkou dosažení vysoké houževnatosti směsných hmot připravených z polyetylenů je vytvoření takové struktury na rozhraní polyetylenů a plniva, která umožňuje i při rychlých deformacích účinně přenášet napětí mezi plnivem a semikrystalickou matricí. Polyetylen musí být chemicky vázán na plnivo tak, aby na povrchu byl vázán dostatečný počet dlouhých řetězců, které jsou schopny se zabudovat do krystalitů okolního polyetylenů. Z toho vyplývá, že použitý polyetylen (nebo jeho kopolymer) nesmí obsahovat velký podíl takových nízkomolekulárních podílů, které nemohou být zabudovány do krystalitů a hromadí se v amorfní fázi a tím se prudce zhoršují mechanické vlastnosti (soudržnost) této fáze, která je pro vlastnosti celé směsné hmoty kritická. Příkladem takovýchto nízkomolekulárních podílů jsou produkty vzniklé oxidační degradací polyetylenů. Tato oxidační degradace je katalyzována povrchem aluminosilikátů.

Výše popsané struktury je dosaženo tak, že kaolín upravený podle čs. autorského osvědčení č. 202662 reaguje v tavenině s polyetylenem vhodné struktury (která je specifikována níže) za vzniku hydrolyticky stabilních chemických vazeb, přičemž převážný podíl (více než 95 %) použitého polyetylenů zůstává nezreagováno, tj. výsledná směsná hmota si zachovává termoplastický charakter a zpracovatelnost na běžných zpracovatelských strojích na výrobky vytlačované, vyfukované i vstřikované. Reakce probíhající v mezifázi upraveným aluminosilikátovým plnivem a polyetylenem je katalyzována buď mechanicky nebo současně mechanochemicky a chemicky.

Pro vyvolání žádoucích síťovacích reakcí je vhodné přidávat do základní směsi při přípravě směsných hmot iniciátory radikálových reakcí, především peroxidy a síťovací činidla s několika dvojnými vazbami. Účinnost těchto přísad je snižována přítomností stabilizátorů a proto se dříve soudilo, že stabilizátory se musí přidávat do směsných hmot až po proběhnutí radikálových síťovacích reakcí.

Aby bylo možno připravovat směsi v kratších časech a při vyšších teplotách, je nutné přidávat při výrobě houževnaté termoplastické směsné hmoty již během jejich přípravy vybrané stabilizační systémy.

Stabilizační soustava musí na jedné straně chránit polymer před oxidační degradací především v první fázi přípravy směsi (tj. musí účinně reagovat s radikály $\text{PO}_2\cdot$ a tím zabránit řetězové oxidační degradaci), na druhé straně nesmí bránit reakci mezi upraveným plnivem a polyetylenem (tj. nesmí účinně reagovat s radikály $\text{P}\cdot$).

Tento problém se nyní podařilo vyřešit.

202 663

Předmětem vynálezu je způsob výroby stabilních houževnatých termoplastických směsných hmot na bázi polyetylenu nebo jeho kopolymerů a kalcinovaných aluminosilikátů modifikovaných bazickými silany, při kterém výchozí směs obsahující polyetylen, upravený kaolín a případně iniciátory radikálových reakcí a síťující činidla se hněte v přítomnosti 0,01 až 1 hmotnostních % antioxidantních stabilizátorů zvolených ze skupiny fenolických antioxidantů, esterů kyseliny fosforité, esterů kyseliny thiodipropionové, síry nebo jejich synergických směsí.

Vhodné antioxidanty, ve smyslu tohoto vynálezu, musí na jedné straně co nejúčinněji paralyzovat vliv vzdušného kyslíku potlačením degradačních reakcí vyvolaných především vznikem a následným rozkladem peroxy-radikálů polyetylenu, na druhé straně nesmějí omezovat žádoucí reakce mezi uhlíkovými radikály polyetylenu a reaktivními funkčními skupinami na upraveném kaolínu.

Optimální koncentrace jednotlivých vybraných antioxidantů je tudíž určena množstvím přítomného kyslíku, rychlostí generace radikálů v dané soustavě (závislou na koncentraci plniva, typu použitého polymeru, intenzitě hnětení a na koncentraci použitých iniciátorů), teplotou taveniny a dobou hnětení.

Jako vhodné antioxidanty, které zajišťují dosažení vysoké houževnatosti při přípravě směsí polyolefinů a modifikovaných kalcinovaných aluminosilikátů i při teplotách nad 220 °C se osvědčily:

Fenolické antioxidanty, jako hydroxy aromatické sloučeniny různě substituované, aby se zvýšil jejich účinek nebo snášlivost s polymerem. Jejich příklady jsou

2,6-di-terc-butyl-p-krezol,

2,4,6-tri-terc-butyl-fenol,

2,2'-thiobis-(4-methyl-6-terc.butylfenol),

2,2'-methylenbis-(4-methyl-6-terc.butylfenol),

4,4'-methylenbis-(6-terc.butyl-o-krezol),

4,4'-thiobis. (6-terc.butyl-o-krezol),

ester pentaerythritu a

β - (3,5-diterc. butyl-4-hydroxyfenyl) - propionové kyseliny

oktadecylester kyseliny -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové,

1,1,3-tris- (2'-methyl-5'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl) butan,

1,3,5-trimethyl-2,4,6-tri- (3',5'-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzen.

2,6-di- (2'-hydroxy-3'-terc.butyl-5'-methylbenzyl)-4-methylfenol,

4,4'-butylidenbis.(3-methyl-6-terc.butylfenol),

3-thia-pentadioxy-bis-(3,5,diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát a

2,6-dimethyl-4-deka [(propen)-yl] fenol. -

Diestery kys. thiodipropionové jako jsou
 dilauryl- β, β , -thiodipropionát,
 distearyl- β, β " " a
 dimyristyl- β, β " "

Dialkylfosfity jako jsou
 tri-n-dodecylfosfit a
 tris- (nonylfenyl)-fosfit.

Elementární síra.

Zvláště významné je pak použití synergických směsí výše uvedených antioxidantů.

Výše uvedené antioxidanty se přidávají do výchozí směsi pro přípravu houževnatých směsných hmot v množství 0,01 až 1 hmotových %. Přesný přídavek antioxidantů závisí na jejich účinnosti, vlastnostech synergické směsi a na technologii přípravy houževnatých směsných hmot. Jedním z faktorů je množství přidávaných iniciátorů radikálových reakcí, druhým jsou radikály vznikající mechanochemicky během hnětení houževnatých směsných hmot. Tento proces je velmi obtížné definovat a proto je nutné toto optimální množství stabilizátorů určit pokusně.

Jak ukazují následující příklady, které podstatu vynálezu neomezují ani nevymezují, je prokázán vliv antioxidantů na vlastnosti připravených houževnatých směsných hmot i existence optimálních přídavek stabilizátorů za různých technologických podmínek, přičemž postup podle vynálezu umožňuje podstatné zkrácení doby hnětení a tím snížení nákladů na výrobu vysoce houževnatých směsných hmot.

Díly a procenta v příkladech uváděná jsou hmotová, není-li výslovně uvedeno jinak.

Příklad 1

50 dílů polyetylenu, výrobce Union Carbide Corp., typu DGH 5320 (index toku = 0,30) bylo v laboratorním hnětači mícháno 20 minut s 50 díly kalcinovaného kaolínu upraveného 1 % 3-aminopropyltriethoxysilanu. Houževnatosti směsí získaných s různými přísadami antioxidantů charakterizované rázovou houževnatostí v tahu a počtem ohybů do lomu (při zatížení 4 MPa se tělesa tloušťky 0,5 mm ohýbají $\pm 60^\circ$ frekvencí 1,5 Hz) uvádí tabulka 1:

202 083

Tabulka 1

Směs	Antioxidant	%	Ráz.houž. v tahu (kJ/m ²)	Počet ohybů do lomu
1	Bez stabilizace	0	85	8
2	Ester pentaerytritu a -(3,5-diterc. butyl-4-hydroxyfenyl-propionové kyseliny (Irganox 1010)	0,15	106	8
3	Irganox 1010 + dilauryl- β/β' -thiodipropi- onát (DLTP)	0,15	140	142
4	2,6-dimethyl-4-deka /(propen)-yl/ fenol (AO 49)	0,15	103	196
5	AO 49 + +distearyl- β, β' -thio-dipropionát (DSTP)	0,15	136	317
6	DSTP	0,15	133	85
7	Tris-(nonylfenyl)-fosfit	0,10	133	71
8	Síra	0,05	178	225

Vlastnosti připravených směsných hmot ukazují, že při uvedené teplotě hnětení bez přítomnosti antioxidantu není dosaženo vysoké houževnatosti. Silný antioxidant, jehož příkladem je Irganox 1010 při použité vysoké koncentraci rovněž neumožnil dosáhnout vysoké houževnatosti, houževnatost se však podstatně zlepšila přidávkou esteru kyseliny thiodipropionové. Slabší antioxidanty stačí zabránit degradaci v průběhu hnětení a neinhibují žádoucí reakci plniva s polyetylenem. Stejného účinku je dosaženo malým množstvím síry.

Příklad 2

V laboratorním hnětači byla míchána směs 50 dílů polyethylenu, výrobce Union Carbide Corp., typ DGNJ 1155 (index toku = 0,13 g/10') a 50 dílů kalcinovaného kaolínu upraveného jako v příkladě 1 při teplotě 230 °C.

Jak ukazuje tabulka 2, bez přidávky antioxidantu se za těchto podmínek nepodařilo dosáhnout vysoké houževnatosti. Za přítomnosti uvedeného množství antioxidantu bylo po 7 min. hnětení dosaženo vysoké houževnatosti, která se v důsledku oxidační degradace při delší

době hnětení snižovala.

Tabulka 2

Směs	Doba hnětení (min.)	Antioxidant Irganox 1010 %	Ráz. houž. v tahu (kJ/m ²)	Vrub. houžev. (kJ/m ²)
9	10	0	84	7,8
10	7	0,02	289	20,4
11	10	"	236	17,7
12	15	"	140	8,0
13	20	"	69	6,2

Příklad 3

V laboratorním hnětači byla po dobu 10 minut míchána směs 50 dílů polyetylenů a 50 dílů upraveného kaolinu jako v příkladu 2. Ke směsi bylo přidáno 0,15 % Irganoxu 1010 a 0,15 % dilaurylthiodipropionátu. Jak ukazuje tabulka 3, je možno přidavkem dikumylperoxidu dosáhnout výrazného zlepšení houževnatosti, aniž se přitom výrazně zhorší zpracovatelské vlastnosti.

Tabulka 3

Směs	Přídavek dikumylperoxidu %	Rázová houževnatost v tahu (kJ/m ²)	Vrubová houževnatost (kJ/m ²)
14	0	185	13,6
15	0,012	275	20,4
16	0,050	330	23,1

202 883

Příklad 4

V laboratorním hnětači byla po dobu 10 minut míchána směs 50 dílů polyetylenu a 50 dílů upraveného kaolinu jako v příkladu 2. Ke směsi bylo přidáno 0,025 % síry a 0,025 % Irganoxu 1010.

Z tabulky 4 vyplývá, že vysokou houževnatost získané směsné hmoty je možno dále zvýšit, je-li při hnětení přidáno malé množství dikumylperoxidu.

Tabulka 4

Směs	Přídavek dikumylperoxidu %	Rázová houževnatost v tahu (kJ/m ²)	Vrubová houževn. (kJ/m ²)
17	0	285	20,8
18	0,012	350	23,1

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob výroby stabilních termoplastických směsných hmot na bázi polyetylenu nebo jeho kopolymerů a kalcinovaných aluminosilikátů modifikovaných bázeickými silany, vyznačený tím, že výchozí směs obsahující polyetylen, upravený kaolin a případně iniciátory radikálových reakcí a síťující činidla se hněte v přítomnosti 0,01 až 1 hmotnostních % antioxidačních stabilizátorů zvolených ze skupiny fenolických antioxidantů, esterů kyseliny fosforité, esterů kyseliny thiodipropionové, síry nebo jejich synergických směsí.