



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 009

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 16 03 78
(21) PV 1660-78

(51) Int. Cl.³ C 08 K 3/34
C 08 K 3/36
C 08 L 23/12

(40) Zverejnené 31 07 79
(45) Vydané 01 4 82

(75)

Autor vynálezu RADO RUDOLF ing., DrSc., BRATISLAVA
ČIGAŠ PAVOL ing., NITRA
LAZÁR MILAN ing., DrSc., BRATISLAVA
WELNITZ ĽUDOVÍT ing., NITRA

(54) Spôsob stabilizácie polymérov propylénu voči termooxidačnej deštrukcii katalyzovanej meďou

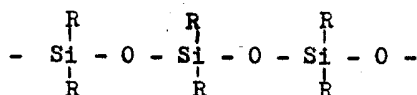
Spôsob stabilizácie polymérov propylénu voči termooxidačnej deštrukcii katalyzovanej meďou. Účelom vynálezu je zvýšenie odolnosti a tým aj životnosť polyméru propylénu pri jeho styku s meďou alebo jej zliatinami, za podmienok aplikácie pri zvýšených teplotách. Tento účel možno dosiahnuť dispergovaním kremíkokyslíkovej zlúčeniny v tavenine polyméru alebo v natívnom polymérnom prášku v množstve 0,05 až 3,0 % hmotnostných pri teplote 160 až 250 °C. Polyméry propylénu stabilizované spôsobom podľa tohto vynálezu možno aplikovať u výrobkov, ktorých funkcia je podmienená trvalým stykom s povrchom či už kovovej medi, ako je to napríklad u káblov a vodičov, alebo jej zliatin s inými kovmi, čo je zasa typickým príkladom rúr na rozvod teplej vody.

Predmetom vynálezu je spôsob úpravy odolnosti polymérov propylénu voči termooxi-dačnej deštrukcii, ktorá umožňuje niekoľkonásobné, ba až rádové zvýšenie životnosti polyméru pri jeho styku s meďou alebo jej zliatinami, za podmienok aplikácie pri zvýšených teplotách.

Polyméry propylénu sa vyznačujú predovšetkým priaznivými mechanickými a spracova-telskými vlastnosťami, pre ktoré sa zaradili medzi najmasovejšie používané plastické látky. Chemická štruktúra polymérov propylénu, ktorá na jednej strane zabezpečuje týmto polymérom relatívne vysokú pevnosť, tuhosť a termomechanickú odolnosť, zapríčiňuje však na strane druhej ich zníženú fotooxidačnú a termooxidačnú stabilitu, veľmi výrazne sa prejavujúcu práve pri styku polyméru s meďou. Bežné antioxidanty, či už fenolového, amínového alebo fosfitového typu sú voči takémuto katalytickému vplyvu medi na termooxi-dačnú deštrukciu polypropylénu a jeho kopolymérov prakticky neúčinné. Táto skutočnosť preto vo všeobecnosti zabráňuje ich použitiu tam, kde z nich zhotovený výrobok je počas svojej aplikácie vystavený trvalému styku s kovovou meďou alebo jej zliatinami za pod-mienok zvýšenej teploty /izolácie silnoprúdových káblov, teplovodné rozvody a pod./.

Takúto termooxidačnú deštrukciu polymérov propylénu katalyzovanú meďou sa do urči-tej miery podarilo inhibovať oxamidom a zvlášť niektorými jeho derivátmi z ktorých najväčší účinok prejavuje N,N'-difenyloxamid. Za účelom zvýšenia inhibičného vplyvu sa tieto zlúčeniny používajú spolu s antioxidantami, pričom významnejší synergický efekt sa dosahuje kombináciou N, N'-difenyloxamidu so 4, 4'-tio - bis - /3-metyl-6-terc. butylfenolom/, (R. H. Hansen, C. A. Russell, T. De Benedictis, W. M. Martin, J. V. Pas-cale, Chim. techn. polimerov 5, 11, 76-80 (1961)). No napriek uvedeným skutočnostiam neposkytuje takéto riešenie želateľné výsledky, pretože umožňuje predĺžiť životnosť polyméru pri kontakte s meďou maximálne 3 až 4 krát pri rovnakej teplote a voči stabili-zovanému polyméru bez účinku medi je tu trvalá tepelná odolnosť ešte stále o niekoľko desiatok °C nižšia.

Postupom podľa tohto vynálezu sa stabilizácia polymérov propylénu voči termooxi-dačnej deštrukcii katalyzovanej meďou uskutočňuje tak, že sa v tavenine polyméru pri teplote 160 až 250 °C alebo v natívnom polymérnom prášku disperguje 0,05 až 3,0 % hmotových nízkomolekulovej kremíkokyslíkovej zlúčeniny, s výhodou práškový kysličník kremičitý zemitosti 2 at' 50 nm, a/alebo tekutý siloxanový oligomér všeobecného vzorca



v ktorom R označuje alifatický alebo aromatický uhľovodíkový radikál s počtom uhlíkov 1 až 6.

Vplyvom uvedenej prísady dispergovanej v polyméri dochádza k veľmi účinnej retardá-cii meďou katalyzovanej deštrukcie polyméru, spôsobenej tým, že tieto látky s kremíko-kyslíkovou väzbou dezaktivujú meďou vzбудený kyslík, pričom súčasne pôsobia ako nukleač-né činidlá, účelne modifikujúce kryštalickú štruktúru polyméru. Uvedený zásah nemá pritom nepriaznivý vplyv na fyzikálne vlastnosti a spracovateľnosť polyméru a keďže sú tieto

197 009

zlúčeniny prakticky inertnej povahy, nereagujú ani s antioxidantami alebo inými prísadami, napríklad typu nadúvadiel alebo pigmentov. Dispergáciu modifikačných prísad v polyméri možno pritom uskutočniť nielen ich priamou homogenizáciou v polymérnej tavenine, ale aj predbežným studeným zamiešaním do práškoveho polyméru. Pri príprave takejto studenej predzmesi sa vlastná dispergácia funkčnej prísady v tavenine polyméru realizuje počas jeho nadväzujúceho tepelného spracovania, bez potreby zvláštnej technologickej operácie.

Riešenie je založené na novom princípe retardácie tohto deštruktívneho procesu, ktorá sa dosahuje vhodnou dezaktiváciou medou vzbudeného kyslíka, súčasne s účelným usporiadaním kryštalickej štruktúry polypropylénu. Účelom vynálezu je umožniť spoľahlivú aplikáciu polymérov propylénu pri zvýšených teplotách aj u takých výrobkov, ktorých vlastná funkcia je podmienená trvalým stykom s povrchom či už kovovej medi, ako je to napríklad u káblov a vodičov, alebo jej zliatín s inými kovmi, čo je zasa typickým príkladom rúr na rozvod teplej vody.

Podrobnejšie údaje a podmienky úpravy odolnosti polypropylénu alebo jeho kopolymérov voči termooxidačnej deštrukcii katalyzovanej medou podľa tohto postupu sú uvedené v nasledovných príkladoch.

P r í k l a d 1

Polypropylén, na ktorom sa demonštrujú postup a účinky uvedeného spôsobu stabilizácie termooxidačnej deštrukcie katalyzovanej medou, má nasledovné charakteristiky: index toku 0,7 g/10 min., mernú hmotnosť 0,91 g/cm³, pevnosť na medzi klzu 37 MPa a ťažnosť 20 %. Pri príprave skúšobných vzoriek sa postupuje tak, že po roztavení polyméru na dvojvalci pri teplote 170 °C sa pridá 1,5 % hmotnostného práškovej medi a 0,6 % hmot. práškoveho kysličníka kremičitého s povrchom častíc 200 m²/g, potom sa v miešaní pokračuje ďalších 5 až 7 minút. Zo získanej zmesi sa pri teplote 175 °C vylisuje doštička hrúbky 1,2 mm, na ktorej sa ešte aj po 50 hodinovom starnutí pri 130 °C v termostate s nútenou cirkuláciou vzduchu udržiavajú mechanické vlastnosti skúšobných teliesok na prakticky východiskových hodnotách, kým u komerčného polyméru špeciálne stabilizovaného voči medi poklesla pevnosť na medzi klzu na 24 MPa a ťažnosť na 7 % už za týchto podmienok. U vzoriek polypropylénu pripraveného za opísaných podmienok, avšak bez prídavku kysličníka kremičitého, poklesli sledované mechanické vlastnosti už po 20 hodinovom starnutí pri 130 °C na nemerateľné hodnoty.

P r í k l a d 2

Tu sa použil rovnaký typ polypropylénu a rovnaký postup ako aj v príklade 1, pričom k stabilizácii polyméru voči medi sa taktiež primiešalo 0,6 % hmotnostných kysličníka kremičitého, avšak vo forme jemnejšieho prášku, a to s povrchom častíc 350 m²/g. V tomto prípade sa merané mechanické vlastnosti zachovali na pôvodnej výške ešte aj po 100 hodinovom starnutí za podmienok opísaných v príklade 1.

P r í k l a d 3

K úprave odolnosti polypropylénu voči termooxidačnej deštrukcii katalyzovanej meďou sa použije oligomérny polydimetylsiloxán viskozity 0,35 Pa.s o koncentrácii 0,2 % hmotnostných, ktorým sa rovnakým postupom stabilizuje rovnaký druh polyméru ako aj v príklade 1. Efekt zachovania východiskových mechanických vlastností materiálu pri jeho starnutí v styku s meďou pri 130 °C sa docielí ešte po 110 hodinách.

P r í k l a d 4

Postupuje sa rovnako ako v predchádzajúcom príklade, len s tým rozdielom, že oligomérny polydimetylsiloxan sa pridáva do polyméru v množstve 0,8 % hmotnostných. Pri takejto aditívácii polypropylénu sa nezaznamená zmena v pôvodnej pevnosti na medzi klzu a pomerného predĺženia ešte ani po 130 hodinovom vystavení materiálu starnutiu pri teplote 130 °C.

P r í k l a d 5

Podobne ako v príklade 4 sa použije oligomérny polydimetylsiloxan, avšak jeho množstvo v polyméri tvorí 1,2 % hmotnostných. Za týchto podmienok stabilizácie sa príznaky deštrukcie polypropylénu začínajú prejavovať až po 155 hodinách.

P r í k l a d 6

K prakticky rovnakým výsledkom ako sú uvedené v príklade 5, vedie i postup, v ktorom sa použije 1,4 % hmotnostných oligomérneho polymetylfenylsiloxánu v olejovej konzistencii.

P r í k l a d 7

Rovnaký postup prípravy vzoriek a rovnaké podmienky skúšok ako v predchádzajúcich príkladoch s polypropylénom sa aplikujú pre kopolymér propylénu s 1,3 mol. % etylénu. Tento materiál má nasledovné východiskové charakteristiky: index toku 0,55 g/10 min., mernú hmotnosť 0,90 g/cm³, pevnosť na medzi klzu 27 MPa a ťažnosť 450 %. Za účelom stabilizácie tohto kopolyméru voči účinkom medi sa použije oligomérny polydimetylsiloxán v množstve 0,6 % vzhľadom na hmotnosť polyméru. Po 150 hodinovom starnutí pri 130 °C vo vzdušnom termostate pevnosť na medzi klzu si zachováva prakticky pôvodnú hodnotu a ťažnosť poklesne na 410 %.

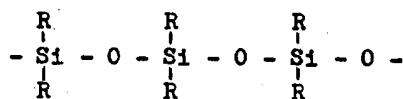
Modifikácia polyméru podľa opísaného postupu nemá v žiadnom z uvedených príkladov nepriaznivý vplyv na jeho veľmi výhodné mechanické a termomechanické vlastnosti. Pritom v žiadnom z týchto prípadov aplikácia daného riešenia nepredpokladá a ani nevyžaduje zvláštne výrobné zariadenia a ani nie je spojená so sťažením technologického procesu či

197 009

už výroby alebo spracovania polyméru.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stabilizácie polymérov propylénu voči termooxidačnej deštrukcii katalyzovanej meďou, vyznačujúci sa tým, že sa v tavenine polyméru pri teplote 160 až 250 °C alebo v natívnom polymérnom prášku disperguje 0,05 až 3,0 % hmotnostných nízkomolekulovej kremíkokyslíkovej zlúčeniny, s výhodou práškový kysličník kremičitý zrnitosti 2 až 50 nm, a/ alebo tekutý siloxanový oligomér všeobecného vzorca



v ktorom R označuje alifatický alebo aromatický uhľovodíkový radikál s počtom uhlíkov 1 až 6.