



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 662

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 09 75
(21) PV 6458-75

(51) Int. Cl.³ C 08 L 23/06

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75)
Autor vynálezu VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., ROVNER JIŘÍ ing., BRNO,
DARMOVZAL OLDŘICH ing., BŘECLAV, KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing. a
MACHÁČEK ZDENĚK doc. ing. dr. CSc., BRNO

(54) Houževnaté termoplastické směsné hmoty se zvýšenou odolností vůči hydrolýze

Vynález se týká termoplastických směsných hmot na bázi polyetylenu a kalcinovaných alumosilikátů modifikovaných bazickými silany. Zvýšení houževnatosti a odolnosti vůči hydrolýze se dosáhne, jestliže výchozí lineární polyetylen obsahuje 0,5 až 10 hmotnostních % frakce rozpustné ve vroucím n-heptanu a směsná hmota 2 až 20 hmotnostních % podílu polyetylenu nerozpustných ve vroucím xylenu. Vlastnosti směsné hmoty se zlepší přidávkou až 2,5 hmotnostních % síťovacích látek např. trialkylfosfátu nebo trialkylcyanurátu.

Vynález se týká houževnatých termoplastických směsných hmot se zvýšenou odolností vůči hydrolýze, připravených ze směsí polyetylénu a modifikovaných silikátových plniv.

Směsi polyolefinů s anorganickými plnivy nabývají stále většího významu vzhledem k úsporám dosaženým náhradou části polymerů levnými minerálními plnivy a k možnosti zlepšení některých nevýhodných vlastností polymerů.

Neupravená anorganická plniva zvyšují poněkud modul pružnosti polyolefinů, avšak směsi z nich připravené jsou většinou velmi křehké, a proto zůstávají možnosti využití směsí polyolefinu s neupravenými anorganickými plnivy značně omezeny.

Křehkost těchto směsí se vysvětluje vznikem parakrystalické vrstvy na povrchu anorganických částic s malou pohyblivostí polymerních segmentů. V této vrstvě je snížena možnost rychlého rozptýlení lokálně koncentrovaného napětí do okolí, což iniciuje křehký lom.

Mimo to se u neupravených anorganických plniv nepříznivě projevuje hydrofilnost jejich povrchů. Při působení vody vznikají na povrchu plniva hydratovaná kyselá centra, která vyvolávají destrukční reakce v mezifázové vrstvě a snižují pevnost směsí.

Aby se zvýšila houževnatost směsí polyolefinů s anorganickými plnivy, upravují se tato plniva různým způsobem. Kyselá centra na povrchu silikátů se neutralizují dusíkatými bázelemi anebo se povrch silikátů pokrývá vrstvičkou polymerů, např. polyakrylátů.

Poměrně úspěšnou modifikací anorganických plniv je hydrofobizace jejich povrchů pomocí silanových modifikátorů podle brit. patentu 1177200.

Nevýhodou všech dosavadních modifikací silikátových plniv ve směsích s polyetylénem je jejich nevyhovující odolnost vůči hydrolýze, což se projevuje rychlým stárnutím těchto směsí, vystavených účinkům atmosféry nebo vody, zvláště při působení vody za vyšších teplot.

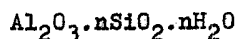
Zjistili jsme nyní, že lze připravit z polyetylénu a kalcinovaných alumosilikátů, modifikovaných bazickými silany, houževnaté termoplastické hmoty se zvýšenou odolností vůči hydrolýze, použije-li se k jejich přípravě vhodného typu polyetylénu nebo jeho kopolymerů a dosáhne-li se vytvoření vhodné struktury ve směsné hmotě.

Předmětem vynálezu jsou houževnaté termoplastické směsné hmoty se zvýšenou odolností vůči hydrolýze na bázi polyetylénu nebo jeho kopolymerů a kalcinovaných alumosilikátů modifikovaných bazickými silany, ve kterých lineární polyetylén nebo jeho kopolymery obsahuje 0,5 až 10 hmotnostních % frakce rozpustné ve vroucím n-heptanu a popřípadě do 2,5 hmotnostního % síťovacích látek obsahujících alespoň dvě reaktivní allylové skupiny, přičemž termoplastická směsná hmota obsahuje 2 až 20 hmotnostních % podílů polyetylénu nebo jeho kopolymerů nerozpustných ve vroucím xylenu.

202 882

Dále jsou předmětem vynálezu houževnaté termoplastické hmoty, u nichž se jako síťovací látky použije triallylfosfát nebo triallylkyanurát.

Kalcinované alumosilikáty pro přípravu směsných hmot podle vynálezu jsou většinou nerostné látky obecného vzorce



například kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, metaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, obsažené v kaolínu, kaolinických dílech, bentonitu a dalších minerálech.

Přírodní suroviny, které mají být použity jako plniva, se upravují známými způsoby, to znamená, že se čistí, homogenizují, melou a kalcinují, aby se dosáhlo standardní kvality suroviny.

Jako plniva jsou použitelné alumosilikáty s velikostí částic 1 až 40 mikrometrů. Na jejich povrchu jsou kyselé centra, která jsou snadno hydratována, což snižuje stabilitu směsných hmot. Aby se zabránilo degradačním reakcím, vyvolaným těmito silně kyselými centry, modifikuje se povrch alumosilikátových plniv bazickými silany, které blokují kyselé centra a vytvářejí na povrchu alumosilikátů souvislou hydrofobní vrstvu.

Z celé řady silanů, které byly pro tuto modifikaci navrhovány, se nám nejlépe osvědčily silany obsahující bazické skupiny obecného vzorce $(\text{RO})_3\text{Si} / (\text{CH}_2)_n\text{Z}$, kde je

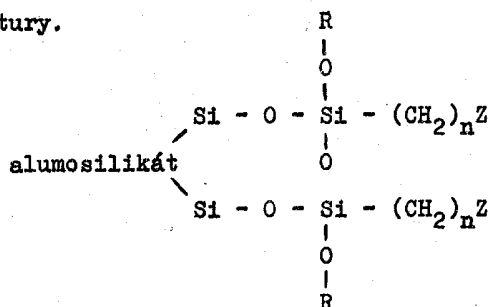
R - alkyl C 1 - 4, alkoxyalkyl, aryl

Z - bazická funkční skupina (NH_2 , NHR' , NR_2' , aminoalkylimin, pyridin, piperidin)

n 1 - 18

Jako příklady vhodných silanů mohou sloužit 3-aminopropyl-trietoxysilan, 3-etyléndi-aminopropyltrietoxysilan, 3-polyetyléniminopropyltrietoxysilan.

Při modifikaci alumosilikátů silany dochází nejprve k rozestření silanu po povrchu plniva. Tomu napomáhá přítomnost bazické skupiny v silanu, schopné neutralizovat kyselé centra alumosilikátu. V další fázi dochází k hydrolýze skupin OR a k reakci s hydroxylovými skupinami alumosilikátu vazby $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ mezi alumosilikátem a silanem. Současně dochází k reakci mezi jednotlivými silanovými skupinami a vytvoření souvislé povrchové hydrofobní struktury.



Aby mohly tyto reakce hladce proběhnout, je výhodné, aby kalcinovaný aluminosilikát před impregnací silanem obsahoval 0,3 až 1 % hmotnostní vody.

Vytváření povrchové struktury probíhá za normální teploty zdlouhavě, vytvoření účinné povrchové vrstvy trvá několik dní. Proces lze urychlit zahřátím směsi na teplotu až 200 °C.

Vlastní impregnace se provádí s výhodou bez rozpouštědla, nanášením kapalného silanu na práškovité plnivo ve fluidním mísiči.

K vytvoření houževnatých směsí podle vynálezu jsou použity typy polyetylénu charakterizované indexem toku menším než 0,3 g za 10 min podle ČSN 640861, obsahující méně než 10 hmotnostních % frakce rozpustné ve vroucím n-heptanu. S výhodou má použitý polyetylén obsahovat této rozpustné frakce méně než 5 hmot. %. Jsou použitelné i kopolymery etylénu s propylenem, butylenem a dalšími vyššími olefiny, obsahující alespoň 90 hmotnostních % etylénu. U těchto kopolymerů mají mít frakce rozpustné ve vroucím n-heptanu vyšší molekulovou hmotnost než 50 000.

Použité polymery mají být současně lineární, to znamená, že nemají obsahovat více než 2 % (hmotnostní) frakce nerozpustné ve vroucím xylenu.

Naše pokusy ukázaly, že nezbytnou podmínkou vytvoření vhodné struktury na rozhraní modifikovaného plniva a polyetylenové matrice je nepřítomnost nízkomolekulárních frakcí, které jsou rozpustné ve vroucím n-heptanu. Krátké řetězce polyetylénu se nemohou dobře zabudovat do krystalitů matrice a zasahují jen do nejbližší amorfni fáze, kde slabé mezimolekulární vazby nestačí k účinnému přenášení sil. Při použití polymerů s širokou distribucí molekulárních hmotností nízkomolekulární frakce snižují pevnost přechodové vrstvy.

K získání směsné hmoty s vysokou houževnatostí je totiž nutné vytvořit na rozhraní mezi plnivem a termoplastickou polymerní maticí viskoelastickou mezivrstvu.

Tuto mezivrstvu tvoří nejlépe samotný polyetylén, spojený radikálovými reakcemi s modifikovaným plnivem a popřípadě s dalšími síťovacími činidly, která se přidávají do reakční směsi.

Aby se zachovaly základní vlastnosti polyetylénu, výhodné pro zpracování, to znamená plastičnost směsi při vyšších teplotách, nesmí síťování dosáhnout příliš vysokého stupně. Rovněž zachování houževnatosti při nízkých teplotách vyžaduje, aby si přechodová vrstva zachovala viskoelastický stav.

Těmto podmínkám odpovídá nejlépe, obsahuje-li směsná hmota na plniva 8 až 30 hmotnostních % naroubovaného polyetylénu, který pak není extrahovatelný vroucím xylem.

202 882

Směsné hmoty podle vynálezu obsahují 25 až 75 hmot. procent alumosilikátového plniva. Při menším obsahu se nedosahuje podstatného zvýšení modulu pružnosti, při vyšším obsahu ztrácí hmoty termoplastickou zpracovatelnost. Optimální směsné hmoty obsahují asi 40 až 60 hmot. % plniva a 2 až 20 hmot. % vroucím xylenem neextrahovatelného podílu.

K vytvoření viskoelastické spojovací vrstvy lze využívat radikálových reakcí, které jsou iniciovány spontánně reakcí vzdušného kyslíku s přítomným polymerem. Protože jsou tyto reakce špatně reprodukovatelné, je vhodnější použití známých iniciátorů radikálových reakcí, schopných odtrhnout vodík z vazby C - H. Přídavek těchto iniciátorů je zvláště důležitý, jestliže se k přípravě směsných hmot podle vynálezu použije polyetylén stabilizovaný přísadou antioxidantních činidel. Vhodným iniciátorem je např. dikumylperoxid.

Iniciátory radikálových reakcí se používají obvykle společně s již zmíněnými síťovacími činidly. Jejich přídavek do reakční směsi usnadňuje a urychluje vytvoření spojovací viskoelastické mezivrstvy. Síťovací činidla jsou reaktivní látky s několika dvojnými vazbami, jako jsou triallylfosfát, triallylizokyanurát, triallylkyanurát apod.

Směsné hmoty podle vynálezu se vyznačují vysokou houževnatostí, kterou neztrácejí ani po dlouhodobém působení vody. Zlepšená vrubová a rázová houževnatost, snížená hořlavost, spolu s nízkou cenou a snadnou zpracovatelností, dělá z těchto směsných hmot vhodný materiál pro řadu použití. Směsi lze zpracovávat stejnými postupy jako neplněné polyolefiny. Podle potřeby je lze barvit, přidávat k nim stabilizátory, antistatika a jiné přísady, modifikující jejich užité vlastnosti. Stabilizátory se musí přidávat až po proběhnutí radikálových síťovacích reakcí.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nevymezují ani neomezuji. Díly a procenta uváděné v příkladech jsou hmotnostní, není-li výslovně uvedeno jinak.

Příklad 1

K 60 dílům nestabilizovaného kopolymeru etylénu s 2,5 % butylenem s indexem toku 0,18 g/10 min, obsah frakce extrahovatelné vroucím n-heptanem 4,8 % se na dvouválci přidávalo 40 dílů kalcinovaného kaolínu o průměrné velikosti částic 6 mikrometrů, specifický obsah 8,6 m²/g. Kaolín byl upraven způsoby uvedenými v tabulce 1. Po 15 min míchání při teplotě 170 °C se ze směsi lisovaly při 190 °C destičky o tloušťce 0,5, 1 nebo 4 mm, ze kterých se připravila zkušební tělíska, která se kondicionovala na vzduchu s 60 % relativní vlhkostí při 23 °C 7 dní.

Tabulka 1

Úprava kaolínu	% modifikátoru	Tažnost %	Vrbová houževnatost kJ/m ²	Rázová houževn. kJ/m ² pův.	v tahu (1) po 1 hod.
bez úpravy	0	18	6,4	29	26
pyridin (0,4)butylglykoldiakrylát (0,5) dikumylperoxid (0,01)	0,91	79	19,3	135	49
metylsilikonový olej	0,5	21	3,5	45	-
3-aminopropyltri- etoxysilan	0,5	224	25,5	235	164
"	1,0	381	34,0	317	188
"	2,0	126	26,6	172	139

Poznámka (1) - var ve vodě při teplotě 114 °C.

Optimální úpravou kaolínu je modifikace 1 % 3-aminopropyltriethoxysilanu. Úprava pyridinem s butylglykoldiakrylátem nemá dostatečnou hydrolytickou stálost a hydrofobizace plníva metylsilanovým olejem dokonce snižuje houževnatost směsi ve srovnání s neupraveným kaolínem.

Příklad 2

40 dílů kalcinovaného kaolínu upraveného 1 % 3-aminopropyltriethoxysilanu se míchalo s 60 díly kopolymeru etylénu s 2,5 % butylenem, lišících se obsahem frakcí extrahovatelných ve vroucím n-heptanu za případného přídavku 0,1 % triallylfosfátu nebo 1,0 % triallylkyanu-rátu za podmínek uvedených v příkladu 1. Výsledky směsných hmot jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Index toku g/10 min	Obsah frakce extrahovatelné vroucím n-heptanem (%)	Přídavek %	Vrbová houževn. kJ/m ²	Rázová houževnatost v tahu (kJ/m ²) pův.	po 2 h. varu ve vodě
---------------------	--	------------	-----------------------------------	--	----------------------

20. 01	0,18	4,8	triallylfosfátu			
			0	29,3	283	249
			0,1	34,2	390	348
	0,3	14,0	triallylkyanurátu			
			0	3,1	81	43
			1	11,2	114	116

Houževnatost směsných hmot závisí především na vlastnostech použitého polyetylenu. V menší míře je ovlivněna přidavkem síťovacího činidla.

Příklad 3

Postupem uvedeným v příkladu 1 se připravily směsné hmoty z kaolínu modifikovaného 1 % 3-aminopropyltriethoxysilanu. Modifikace se prováděla ve fluidním mísiči za těchto podmínek:

A - Kaolín obsahoval 0,4 % vlhkosti, nanášení se provádělo při teplotě 30 - 50 °C bez vnějšího topení. Produkt se skladoval při laboratorní teplotě bez tepelné úpravy.

B - Produkt připravený podle A se po impregnaci vyhřál po dobu 1 hodiny na teplotu 150 - 200 °C.

C - Kaolín se nejprve sušil na fluidním mísiči 1 hodinu při teplotě 130 °C, pak se při téže teplotě provedla impregnace silanem a teplota 130 °C se udržovala dalších 30 minut.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3

Tabulka 3

Modifikace	Stárnutí modifikace dnů	Rázová houževn. v tahu		Pokles ρ'/ρ %
		pův. ρ kJ/m ²	po 2 h varu ve vodě ρ' kJ/m ²	
A	1	315	181	58
A	2	347	248	67
A	7	342	278	81
A	55	254	231	91
B	-	376	342	91
B	-	353	330	94
C	1	188	106	57

C

28

236

204

87

Účinná modifikace kaolínu je podmíněna přítomností vody. Za normální teploty reakce probíhá pomalu a je urychlena zahřátím na 150 - 200 °C. Nanášení silanu na suchý kaolín je nevýhodné. Účinnost úpravy C se zvyšovala stárnutím vlivem vzdušné vlhkosti.

Příklad 4

Podle příkladu 1 se za použití kaolínu modifikovaného 1 % 3-aminopropyltriethoxysilanu připravily změnami podmínek míchání na dvojválci (šířka štěrbin a prořezávání pásu) za stejných výchozích surovin dvě směsné hmoty o rozdílné houževnatosti, ve kterých byl stanoven obsah polyetylenu neextrahovatelného vroucím xylenem.

Výsledky uvedené v tabulce 4 ukazují závislost houževnatosti směsné hmoty na obsahu naroubovaného zesíťovaného polyetylenu.

Tažnost	Vrubová houževnatost kJ/m ²	Rázová houževn. v tahu kJ/m ²	Neextrahov. podíl % na hod,
343	21,5	275	19,3
160	6,3	149	3,8

Příklad 5

K 60 dílům kopolymeru etylénu s 2,5 % butylenu jako v případě 1, který však obsahoval 0,02 % fenolického antioxidantu, se přidalo 40 dílů kaolínu, modifikovaného 1 % 3-amino propyltriethoxysilanu, ke kterému se popřípadě přidalo 0,1 % dikumylperoxidu. Směsi se zpracovávaly jednak na dvojválci, jako v příkladu 1, při teplotě 170 °C, jednak na kontinuálním dvojšneku firmy Werner Pfleiderer při 230 °C. Dosažené houževnatosti směsných hmot jsou uvedeny v tabulce 5 a ukazují nutnost přidávání iniciátorů radikálových reakcí v případě použití stabilizovaného polyetylenu.

202 882

Tabulka 5

Způsob přípravy směsi	Přídavek dikumylperoxidu	Rázová houževn. v tahu
	%	kJ/m ²
dvouválec 170 °C	0	186
dvouválec 170 °C	0,1	453
dvojšnek 230 °C	0	188
dvojšnek 230 °C	0,1	375

Příklad 6

Postupem uvedeným v příkladu 1 byly připraveny směsné hmoty z 60 dílů nestabilizovaného kopolymeru etylénu s 2,5 % butylenu s 40 díly kalcinovaného kaolínu modifikovaného 1 % 3-aminopropyltriethoxysilanu. Ke směsi se přidávaly 0,3 dílu fenolického antioxidantu buď na počátku, nebo po 15 minutách válcování. Vlastnosti vzorků jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Fenolický antioxidant	Přidán na počátku			Přidán po 15 minutách válcování		
	Taž. (%)	Ráz.houževn. (kJ/m ²)		Taž. (%)	Ráz. houževnatost v tahu (kJ/m ²)	
		pův.	po 2 h varu ve vodě		pův.	po 2 h varu ve vodě
Santowhite						
Crystals	33	39	31	100	139	112
Irganox 1010	66	74	59	260	221	217

Je zřejmé, že přidání antioxidantu na počátku míchání inhibuje samovolné radikálové reakce vytvářející viskoelastickou strukturu a směsná hmota nedosáhne žádoucí houževnatosti.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Houževnaté termoplastické směsné hmoty se zvýšenou odolností vůči hydrolýze na bázi polyetylénu nebo jeho kopolymerů a kalcinovaných alumosilikátů, modifikovaných bazickými silany, vyznačené tím, že lineární polyetylén nebo jeho kopolymery obsahují 0,5 až 10 hmotnostních % frakce rozpustné ve vřoucím n-heptanu a popřípadě do 2,5 hmotnostních % síťovacích látek, obsahujících alespoň dvě reaktivní allylové skupiny, přičemž termoplastická směsná hmota obsahuje 2 až 20 hmotnostních % podílů polyetylénu nebo jeho kopolymerů nerozpustných ve vřoucím xylenu.

2. Houževnaté termoplastické směsné hmoty podle bodu 1, vyznačené tím, že se jako síťovací látky použijí triallylfosfát nebo triallylkyanurát.