

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.05.74 (P. 171547)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

97975

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

MKP C08k 1/78
C08k 1/02
C08j 1/00

Int. Cl.² C08K 9/02
C08K 7/16
C08J 3/20

Twórcy wynalazku: Kazimierz Puciłowski, Jerzy Bojarski, Andrzej
Paweł Wilczyński, Roman Jezior

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób modyfikowania tworzyw termoplastycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania tworzyw termoplastycznych takich jak poliwęglany, poliestry, poliamidy, poliakrylany i tym podobne, w celu poprawy ich własności mechanicznych, zwłaszcza sztywności i odporności na pękanie również w podwyższonych temperaturach.

Z tworzyw termoplastycznych o zwiększonej sztywności są wykonywane różnego rodzaju kształtki wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym, mechanicznym precyzyjnym, elektrotechnicznym i tym podobnym. W przypadku jednak konieczności stosowania na przykład elementów maszyn o niewielkich wymiarach, co wiąże się z ogólną tendencją zmniejszania gabarytów maszyn, niezbędne jest aby tworzywa termoplastyczne, z których takie miniaturyzowane elementy miałyby być wytwarzane, charakteryzowały się modulem Younga około 30000—50000 kG/cm² i jego niewielkim spadkiem wraz z upływem czasu i podwyższaniem temperatury pracy. Własności użytkowe tworzyw termoplastycznych stosowanych w tym aspekcie są uzależnione przede wszystkim od ich sztywności, gdyż zniszczenie elementów z takiego materiału następuje po przekroczeniu określonych dopuszczalnych odkształceń.

W dotychczasowej praktyce wzmacnianie konstrukcyjnych tworzyw termoplastycznych uzyskuje się przez wprowadzenie do nich włókien nieorganicznych, w szczególności szklanych lub azbestowych.

2

Znane jest z opisu patentowego nr 63 468 wytwarzanie tworzyw termoplastycznych wzmocnionych włóknem nieorganicznym, przy czym włókna wprowadza się do uprzednio przygotowanego, rozcieńczonego roztworu polimeru, a rozpuszczalnik następnie usuwa się z włókna przez odparowanie. Sposobem przedstawionym w opisie patentowym nr 68 085 włókno nieorganiczne najpierw miesza się z monomerem lub mieszaniną monomerów z dodatkiem inicjatora, a w dalszej kolejności przeprowadza się polimeryzację.

Okazało się jednakże, że jakkolwiek dodatek materiału nieorganicznego w formie włókien wydawnie zwiększa sztywność tworzyw termoplastycznych, to jednak pociąga za sobą znaczne pogorszenie własności przetwórczych takich polimerów. Dodanie większej ilości wypełniaczy włóknistych do tworzyw termoplastycznych obniża ich zdolność płynięcia w procesach przetwórczych, dlatego wymagane jest stosowanie podwyższonej temperatury przy przetwórstwie, co z kolei powoduje degradację polimeru. Ponadto materiał włóknisty w czasie granulacji i innych operacji przetwórczych ulega łamaniu, co pogarsza własności wzmacniające. Na skutek nierównomierności rozmieszczenia włókna w masie polimeru, powstają w pewnych strefach uprzywilejowane kierunki jego ułożenia, warunkując tym samym niekorzystną anizotropię własności mechanicznych kształtek wykonanych z tak wzmocnionego tworzywa. Podsta-

wową jednak wadą tworzyw termoplastycznych wzmocnionych przez dodatek włókna nieorganicznego jest brak możliwości kontrolowania uzyskiwanych skutków, co uniemożliwia dobór własności mechanicznych, które winny być różne w zależności od wymagań stawianych poszczególnym rodzajom kształtek.

Jako wypełniacze tworzyw termoplastycznych stosuje się również nieorganiczne wypełniacze drobnoziarniste. Dodatek takich wypełniaczy powoduje zwiększenie trwałości chemicznej tworzywa, jego oporności elektrycznej i innych własności fizyko-chemicznych, jednakże nie zwiększa w dostatecznym stopniu sztywności i odporności na pękanie tworzyw.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wprowadzanie do tworzywa termoplastycznego drobnoziarnistych wypełniaczy nieorganicznych o wymiarach nie większych niż 1 mm i odpowiednio przygotowanej powierzchni ziaren pozwala na otrzymanie termoplastycznych tworzyw konstrukcyjnych o dużej sztywności i odporności na pękanie. Tworzywa takie nadają się doskonale do wytwarzania kształtek, które mogą pracować pod dużym obciążeniem również w podwyższonych temperaturach.

Sposób według wynalazku polega na dodawaniu do tworzyw termoplastycznych drobnoziarnistych wypełniaczy nieorganicznych w postaci drobnych ziaren o wymiarach nie większych niż 1 mm oraz sferycznym kształcie i chropowatej powierzchni uzyskanej przez trawienie wypełniacza. Jako drobnoziarniste wypełniacze nieorganiczne stosuje się tlenki glinu, krzemu, glinokrzemiany, ich mieszaniny i stopy. Charakteryzują się one chropowatą powierzchnią i sferycznym kształtem ziarn.

Chropowatość powierzchni wypełniaczy nieorganicznych wpływa na duże rozwinięcie powierzchni czynnej, co powoduje zmianę struktury nadmolekularnej w zwiększonym obszarze polimeru. Zastosowanie takich wypełniaczy pozwala otrzymać wzmocnione tworzywo termoplastyczne o jednorodnej strukturze i jednakowej w całej objętości, zwiększonej w tym samym stopniu sztywności. Chropowatość powierzchni wypełniaczy nieorganicznych uzyskuje się przez trawienie w temperaturze pokojowej lub podwyższonej rozcieńczonymi kwasami nieorganicznymi, takimi jak kwas fluorowodorowy, kwas fosforowy o odpowiednich stężeniach.

Sposób według wynalazku jest o tyle dogodny, że drobnoziarnisty nieorganiczny wypełniacz można wprowadzać do polimeru w trakcie procesu wytłaczania, z jednoczesną możliwością dowolnego regulowania składu kompozycji w zależności od założonych wymagań.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 1 kg kopolimeru trioksanu z dioksolanem modyfikowanego politlenku etylu, miesza się z 0,30 kg ziaren szkła o wymiarach 50 mikrometrów uprzednio trawionych 5% kwasem fluorowodorowym. Mieszanie przeprowadza się w wytłaczarce jednoślismakowej o stosunku $L/D=20$, ze strefą próżniową, która wchodzi w skład ciągu

granulacyjnego. Temperatura I strefy cylindra wytłaczarki wynosi 140°C , II strefy — 160°C , III strefy — 185°C , głowicy zaś — 180°C , a ustnika 170°C . Otrzymuje się 1,23 kg granulatu o średnicy 3 mm i długości 4 mm. Z granulatu tego wtryskuje się kształtki pomiarowe do oznaczeń własności mechanicznych. Charakterystykę otrzymanej kompozycji w porównaniu z czystym, bez materiału ziarnistego, politrioksanem, obrazuje tablica I.

Tablica I

Własności	Politrioksan	Kompozycja
Wskaźnik szybkości przepływności w temp. 190°C pod obciąż. 2,16 kg	12,6 g/10 min.	10,7 g/10 min.
Granica plastyczności przy statecznym rozciąganiu	425 kG/cm ²	488 kG/cm ²
Moduł spręż. wzdłużnej	21500 kG/cm ²	32300 kG/cm ²
Wydłużenie względne przy zerwaniu	17,8%	9,2%

Przykład II. Postępując analogicznie jak w przykładzie I 1 kg poliwęglanów miesza się z 0,25 kg proszku korundowego o wymiarach 30—50 mikrometrów. Chropowatą powierzchnię proszku korundowego uzyskuje się przez działanie 20% kwasu fosforowego w temperaturze 80°C . Otrzymuje się 1,23 kg kompozycji w postaci granulatu o średnicy 3 mm i długości 3 mm. Temperatura wytłaczania w I strefie wynosi 220°C , w II strefie — 250°C , w III strefie — 260°C i w głowicy — 240°C . Z granulatu tego wtryskuje się kształtki o własnościach przedstawionych w tablicy II przy około 300% wzroście odporności na pękanie.

Tablica II

Własności	Poliwęglan	Kompozycja
Wskaźnik szybkości płynięcia w temp. 280°C pod obciąż. 5,00 kg	6,4 g/10 min.	5,6 g/10 min.
Granica plastyczności przy statycznym rozciąganiu	569 kg/cm ²	634 kK/cm ²
Moduł sprężystości wzdłużnej	24000 kG/cm ²	33600 kG/cm ²
Wydłużenie względne przy zerwaniu	57%	31%

Przykład III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II, z tą różnicą, że 1 kg politlenku fenylu i 2 kg polistyrenu miesza się z 0,9 kg zia-

Tablica III

Mieszanka	Własności	Kompozycja
8,5 g/10 min.	Wskaźnik szybkości płynięcia w temp. 280°C pod obciążeniem 5,00 kg	7,4 g/10 min.
650 kG/cm ²	Granica plastyczności przy statycznym rozciąganiu	720 kG/cm ²
28900 kG/cm ²	Moduł sprężystości wzdłużnej	39000 kG/cm ²
14%	Wydłużenie względne przy statycznym rozciąganiu	9,6%

ren szkła o wymiarach 40 mikrometrów, uprzednio trawionych 5% kwasem fluorowodorowym. Własności tej kompozycji są przedstawione w tablicy III, przy czym odporność na pękanie wzrasta 5 około 270%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania tworzyw termoplastycznych, polegający na dodawaniu do nich drobnoziarnistych wypełniaczy nieorganicznych, **znamienny tym**, że stosuje się wypełniacze w postaci drobnych ziarn o wymiarach nie większych niż 1 mm oraz sferycznym kształcie i chropowatej powierzchni, uzyskanej przez trawienie napelnacza.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako drobnoziarniste wypełniacze nieorganiczne stosuje się tlenki glinu, krzemu, glinokrzemiany, ich mieszaniny i stopy.