



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 783

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 05 78
(21) PV 3510-78

(51) Int. Cl.³ G 08 L 23/06

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)

Autor vynálezu KŘIVÁNEK JOSEF RNDr. a VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., BRNO

(54) Polyetylen se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi

Vynález řeší zlepšení zpracovatelských vlastností polyetylenu obsahujícího vysokomolekulární frakci při vytlačování nebo válcování. Přídavek 20 až 70 hmotnostních % kaolínu nebo uhličitanu vápenatého s velikostí částic menší než 15 μ m zvyšuje kritickou smykovou rychlost taveniny, při které dochází k makroskopickým poruchám vytlačované struny. Tím je umožněno zpracovávat vysokomolekulární polyetylen s vysokými zpracovatelskými rychlostmi.

Snaha snížit výrobní náklady při zpracování termoplastických polymerů vede k neustálému zvyšování výkonů zpracovatelských strojů. Rychlosti průchodu taveniny v moderních zpracovatelských strojích jsou pak často omezeny kritickými smykovými rychlostmi, kdy taveniny nabývají vysoce elastický charakter.

Vhodnou metodou k charakterizaci tokových poruch je vzhled vytlačované struny. Při malých rychlostech má struna hladký povrch, při dosažení kritické smykové rychlosti dochází k makroskopickým poruchám vytlačené struny. Při postupně vzrůstajících rychlostech toku taveniny byly pozorovány poruchy popsané jako spirálový tok, oscilační proudění nebo lom taveniny.

Pro výklad hrubého porušení toku taveniny polymeru bylo navrženo několik mechanismů. Fotograficky bylo prokázáno, že k poruše toku taveniny polymeru dochází při vstupu do kapiláry anebo i podél kapiláry při určitém kritickém smykovém napětí, je-li polymer tlačěn ze zásobníku o velkém průměru do úzké kapiláry. Kritické smykové napětí bylo korelováno s veličinami, které jsou závislé na elastické povaze taveniny polymeru (vratná smyková deformace, rozšíření vytékající struny, tlak taveniny na výstupu z kapiláry, koncová korekce toku a jiné). U některých typů polymerů bylo prokázáno oscilační proudění taveniny vyvolané nespojitým zvyšováním a snižováním rychlosti pohybu taveniny na stěně kapiláry (nárůst a pokles skluzového transportu).

Běžným postupem zlepšování zpracovatelnosti polymerů je snižování jejich molekulární hmotnosti, protože viskozita taveniny i výskyt tokových poruch značně závisí na distribuci molekulárních hmotností. Tento postup má však zásadní nevýhodu v tom, že snížením molekulární hmotnosti se současně výrazně zhoršují mechanické vlastnosti finálních výrobků.

Jiným, provozně nákladným a náročným postupem je výroba polymerů s vybranou distribucí molekulárních hmotností, ve které chybějí rozvětvené vysokomolekulární podíly, které nejvíce zvyšují elasticitu taveniny. V praxi pak se postupuje tak, že jednotlivé šarže vyrobených polymerů jsou podrobeny zkouškám tokových vlastností a jen vybrané šarže jsou pak použity pro danou aplikaci.

Zjištěno, že u polyetylenů je výhodnější cestou pro zvýšení kritické smykové rychlosti tavenin přísada vhodných anorganických plniv.

Předmětem vynálezu je polyetylen se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi při vytlačování nebo válcování obsahující alespoň 5 hmotnostních % frakcí s molekulární hmotností vyšší než 10^6 a gradientem kritické smykové rychlosti vyšším než 2000 s^{-1} , který obsahuje 20 až 70 hmotnostních % kaolinu nebo uhlíkatého vápenatého a velikostí částic menší než $15 \mu\text{m}$.

Příznivé působení kaolinu nebo uhlíkatého vápenatého, které budou označovány jako plniva, lze vysvětlit přednostní sorpcí dlouhých rozvětvených makromolekul na plnivo. Jejich částečnou immobilizací na povrchu plniva klesá elasticita taveniny a tokové poruchy,

kteřé na elasticitě taveniny závisejí, se začnou projevovat teprve při vyšších smykových rychlostech toku. Vzniku oscilačního proudění taveniny brání současně přítomnost strukturní sítě tvořené částicemi plniva a vázaného polymeru. Tato strukturní síť pravděpodobně zabraňuje lokálnímu periodickému uvolňování elastické energie makromolekul za toku, která je příčinou oscilačního proudění taveniny polymeru.

Tloušťka immobilizované vrstvičky polymeru na povrchu plniva je výsledkem dynamické rovnováhy přitažlivých sil jednotlivých makromolekul k povrchu plniva na straně jedné a k tavenině vlastního polymeru na straně druhé. I když exaktní termodynamický výpočet této dynamické rovnováhy zatím není možný, je možno si kvalitativně představit, že na polárním povrchu plniva bude adsorpce podporována snížením volné povrchové energie plniva, desorpce pak bude podporována zvýšením entropie. To znamená, že celkové množství vysokomolekulárního polymeru vázaného v immobilizované povrchové vrstvě se bude zvětšovat s velikostí dostupného povrchu plniva a bude se zmenšovat se vzrůstem teploty. Protože však zvyšováním teploty se viskozita taveniny snižuje, bude přísada plniva působit žádoucím způsobem v širokém teplotním rozsahu.

Z hlediska dosažení vyhovujících mechanických vlastností finálního výrobku bylo zjištěno, že anorganická plniva obsahující částice větší než 15 μm výrazně snižují houževnatost, což je možno vysvětlit jejich působením jako koncentrátorů lomového napětí. Touto velikostí částic je proto omezena maximální velikost použitého plniva. Na druhé straně není žádoucí, aby převážná část polymerní matrice byla adsorbována a vytvořila immobilizovanou vrstvu a popřípadě jí tvořenou strukturní síť, protože viskozita taveniny pak stoupá k extrémním hodnotám a výsledné výrobky jsou křehké.

Proto bude optimální množství plniva, které zajistí sorpci vysokomolekulárních podílů vyvolávajících tokové poruchy podstatně menší u velmi malých částic s velkým specifickým povrchem než u částic s menším specifickým povrchem a bude závislé na fyzikálně-chemických interakcích povrchu plniva s polymerem.

Význam tohoto vynálezu spočívá především v tom, že při výrobě vysokomolekulárních typů termoplastických polymerů žádaných mechanických vlastností vždy vznikají určité podíly makromolekul způsobujících výše charakterizované tokové poruchy. V praxi to znamená, že i u těchto polymerů, které bylo až dosud možno zpracovávat jen při malých smykových rychlostech, je možno regulovaným přídavkem vhodných anorganických plniv dosáhnout vysokých zpracovatelských rychlostí (zejména při vytlačování a válcování) a tím i vysoké efektivnosti využití nákladných zpracovatelských zařízení.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nevymezují ani neomezuji. Díly a procenta uváděné v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Vysokomolekulární lineární polyetylen, výrobek fy Union Carbide Corp., typ DMPJ 1155, který měl tavný index 0,1 g/10 min. a obsahoval 9,0 % frakce o molekulární hmotnosti větší než 10^6 , byl při 200 °C vytlačován kapilárou s poměrem délky ku průměru větším než 20/1. Byl zjištěn nástup oscilačního proudění taveniny při hodnotě gradientu smykové rychlosti $\dot{\gamma}_{\text{krit.}} = 400 \pm 80 \text{ s}^{-1}$. Bylo-li k tomuto polyetylenu přidáno 20 až 50 % povrchově upraveného kalcinovaného kaolinu se specifickým povrchem 8,6 m²/g, posunula se hodnota kritické smykové rychlosti o jeden řád ($\dot{\gamma}_{\text{krit.}} = 4000 \text{ s}^{-1}$). Až do těchto rychlostí jsou povrchy extrudátů hladké, pouze s mikroskopickými defekty.

Příklad 2

Lineární polyetylen, výrobek fy Union Carbide Corp. typ DGH 5320, který měl tavný index 0,34 g/10 min. a obsahoval 7 % frakce o molekulární hmotnosti větší než 10^6 , byl vytlačován za stejných podmínek jako v příkladě 1. K nástupu oscilačního proudění taveniny docházelo při gradientu smykové rychlosti $\dot{\gamma}_{\text{krit.}} = 550 \pm 100 \text{ s}^{-1}$. Po přidavku 30 až 70 % kaolinu jako v příkladě 1 se posunula hodnota $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ nad 10^4 s^{-1} . Výskyt spirálového toku taveniny uvedeného polymeru při $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ byl přidavkem plniva zcela potlačen.

Příklad 3

K lineárnímu polyetylenu DMPJ 1155 specifikovanému v příkladě 1 bylo přidáno více než 50 % upraveného mikromletého vápence s průměrnou velikostí částic 2,5 μm . Přidavkem plniva byla kritická smyková rychlost zvýšena na hodnotu $\dot{\gamma}_{\text{krit.}} = 2000 \text{ s}^{-1}$.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Polyetylen se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi při vytlačování nebo válcování obsahující alespoň 5 hmotnostních % frakcí s molekulární hmotností vyšší než 10^6 a gradientem kritické smykové rychlosti vyšším než 2000 s^{-1} , vyznačený tím, že obsahuje 20 až 70 hmotnostních % kaolinu nebo uhličitanu vápenatého s velikostí částic menší než 15 μm .