



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220074
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 30 07 81
(21) (PV 5808-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 10 85

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/22
C 08 J 3/24

[75]
Autor vynálezu

KUTA ANTONÍN ing., JIHLAVA, DUCHÁČEK VRATISLAV doc. ing. CSc.,
PRAHA

(54) Způsob výroby vysoce houževnatého polyvinylchloridu

1

2

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na 40 až 100 hmot. dílů polyvinylchloridu působí při 140 až 200 °C síťovacím systémem, který obsahuje 1 až 20 hmot. dílů tetraalkylthiuramdisulfidu, 0,5 až 10 hmot. dílů oxidů kovů z druhé a čtvrté skupiny, například zinek, kadmium, olovo, 0,1 až 10 hmot. dílů vyšší mastné kyseliny s počtem atomů uhlíku 10 až 20. S výhodou lze tímto síťovacím systémem působit na 40 až 100 hmot. dílů polyvinylchloridu v přítomnosti 5 až 60 hmot. dílů kopolymeru butadienu s akrylonitrilem při teplotě 140 až 200 °C.

Vynález se týká způsobu výroby vysoce houževnaté polymerní směsi na základě polyvinylchloridu.

Vývoj nových materiálů se z ekonomických hledisek zaměřuje především na modifikace stávajících masově vyráběných polymerů. Velmi jednoduchý způsob modifikace je založen na výrobě směsí dvou nebo více podobných nebo odlišných polymerů. Dnes se této tak zvané mechanické modifikace používá zejména k výrobě houževnatých plastů na základě modifikace polystyrenu nebo polyvinylchloridu elastomery.

Další modifikací polymerů je jejich síťování. Je to nejstarší a dosud nejčastější způsob modifikace, který tvoří klíčovou operaci v gumárenském průmyslu (vulkanizace) a dnes se rozšiřuje i na zpracování plastů. Sesíťované polymery mají zlepšené mechanické vlastnosti a odolnost proti zvýšeným teplotám, neboť vytvořená síť propůjčuje výrobkům značnou tvarovou stálost i nad teplotou zesklnění.

Z běžně vyráběných polymerů se k modifikaci polyvinylchloridu používá kopolymer butadienu s akrylonitrilem. Tyto polymerní modifikátory se oproti tradičním nízkomolekulárním přísadám lépe mísí s polymerem a nemigrují na povrch výrobku /Kroman A. G., Kargin V. A.: Vysokomol. Soed. **8**, 1703 /1966/. Akutin M. S., Bunijat-Zade A. A., Ermakova I. S., Žitkov V. I., Kerber M. L., Kotrelev V. N., Miller V. K., Redchenko B. N., Šabadaš A. N., El'darov E. G.: Plast Massy **1971** [1], 36. Kerber M. L.: Plast Massy **1971** [5], 59. Berlin A. A., Kronman B. I., Fedosejev B. I., Sumin I. G.: Plast Massy **1971** [3], 33]. zlepšují mechanické vlastnosti a zpracovatelnost směsí (Anatasova N. K., Kerber M. L., Akutin M. S.: Plast. Massy **1977** [8], 13). Dosud používanými způsoby modifikace polyvinylchloridu přidavkem elastomeru nebo zesíťováním nebylo možno dosáhnout vyšších hodnot vrubové houževnatosti.

Uvedený nedostatek odstraňuje způsob výroby vysoce houževnatého polyvinylchloridu sesíťováním při 140 až 200 °C podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na 40 až 100 hmot. dílů polyvinylchloridu se působí síťovacím systémem, který obsahuje 1 až 20 hmot. dílů tetraalkylthiuramdisulfidu, 0,5 až 10 hmot. dílů oxidů kovů z druhé a čtvrté skupiny, například zinku, kadmia, olova, 0,1 až 10 hmot. dílů vyššího mastné kyseliny s počtem atomů uhlíku 10 až 20. S výhodou lze tímto síťovacím systémem působit na 40 až 100 hmot. dílů polyvinylchloridu v přítomnosti 5 až 60 hmot. dílů kopolymeru butadienu s akrylonitrilem o obsahu akrylonitrilu 10 až 50 % hmot. Termoplastická polymerní směs podle výše uvedeného způsobu výroby může obsahovat 0,1 až 5 hmot. dílů stabilizátoru polyvinylchloridu. Tímto způsobem vyrobená termoplastická polymerní směs je prakticky zcela zesíťo-

vána a obsahuje přes 90 % nerozpustného podílu. Termoplastické polymerní směsi zpracované výše uvedeným způsobem mají vrubovou houževnatost od 3 do 80 kJ/m².

Předložený vynález popisuje způsob výroby modifikovaného polyvinylchloridu butadienakrylonitrilovými kopolymery, který na rozdíl od ostatních tak zvaných mechanicky modifikovaných polymerů má vyšší vrubovou houževnatost. Je to způsobeno sesíťováním polymerního materiálu, ve kterém jsou prakticky všechny makromolekuly spojeny příčnými vazbami do prostorové sítě. Síťovací systém obsahuje běžné, dostupné suroviny.

Sesíťováním směsí polymerů, to je materiálů již mechanicky modifikovaných, se dosáhne dalšího zvýšení vrubové houževnatosti materiálu s lepší tvarovou stálostí za vyšších teplot. Sesíťováním polymerního materiálu lze dosáhnout buď stejné vrubové houževnatosti při nižším obsahu modifikační složky, nebo vyšší vrubové houževnatosti při stejném obsahu modifikační složky.

Předmět vynálezu je blíže dokumentován příklady.

Příklad 1

100 hmot. dílů polyvinylchloridu a 1 hmot. díl kyseliny stearové se smísí na vyhřívaném dvouválci při teplotě 150 °C a další složky síťovacího systému, to je 5 hmot. dílů kysličníku zinečnatého a 5 hmot. dílů tetramethylthiuramdisulfidu, se přidají při 125 °C. Tato směs má vrubovou houževnatost 4,2 kJ/m², jejím lisováním při teplotě 180 °C a tlaku 20 MPa 30 min. se získá materiál o vrubové houževnatosti 9,4 kJ/m².

Příklad 2

85 hmot. dílů polyvinylchloridu, 1 hmot. díl kyseliny laurové a 15 hmot. dílů butadienakrylonitrilového kaučuku se 34 % akrylonitrilu se smísí na vyhřívaném dvouválci při teplotě 140 °C, načež se přidají další složky síťovacího systému při teplotě 120 °C, to je 5 hmot. dílů kysličníku zinečnatého a 4 hmot. díly tetramethylthiuramdisulfidu. Získaná směs má vrubovou houževnatost 9 kJ/m² a po lisování při teplotě 180 °C a tlaku 20 MPa po 10 min. poskytuje materiál s vrubovou houževnatostí 18 kJ/m² a po 30 minutách 30 kJ/m².

Příklad 3

100 hmot. dílů polyvinylchloridu a 1 hmot. díl kyseliny ethylkapronové a 1 hmot. díl organocínititého stabilizátoru se smísí při teplotě 180 °C a 6 hmot. dílů tetramethylthiuramdisulfidu a 7 hmot. dílů kysličníku olovnatého se přidají při teplotě 130 °C, mechanické vlastnosti vzniklého materiálu jsou stejné jako u příkladu 1. Materiál je ale

světlejší, vhodný k vybarvování světlými barvami.

Příklad 4

80 hmot. dílů polyvinylchloridu a 1 hmot. díl kyseliny stearové, 20 hmot. dílů butadienakrylonitrilového kaučuku s 34 % akrylonitrilu a 3 hmot. díly stearátu dioxidu triolovnatého se smísí při teplotě 180 °C. Při 130 °C se přidají 4 hmot. díly tetramethylthiuramdisulfidu a 5 hmot. dílů kysličníku kademnatého. Tato směs po lisování 3 minuty při 180 °C a tlaku 20 MPa poskytuje materiál o vrubové houževnatosti 27 kJ/m².

Tyto polymerní směsi lze použít všude

tam, kde se používá houževnatý polyvinylchlorid, ale na kvantitativně vyšší úrovni.

Příklad 5

80 hmot. dílů polyvinylchloridu a 1 hmot. díl kyseliny laurové, 20 hmot. dílů butadienakrylonitrilového kaučuku s 26 % akrylonitrilu se smísí při teplotě 130 °C a přidá 5 hmot. dílů kysličníku kademnatého a 5 hmot. dílů tetramethylthiuramdisulfidu. Tato směs po lisování 3 min. při teplotě 180 °C a tlaku 20 MPa poskytuje materiál o vrubové houževnatosti 10 kJ/m² a lisovaná 10 minut za stejných podmínek poskytne materiál o vrubové houževnatosti 20 kJ/m².

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vysoce houževnatého-polyvinylchloridu sesítováním při 140 až 200 °C, vyznačující se tím, že se na 40 až 100 hmot. dílů polyvinylchloridu působí síťovacím systémem, který obsahuje 1 až 20 hmot. dílů tetraalkylthiuramdisulfidu, 0,5 až 10 hmot. dílů oxidů kovů z druhé a čtvrté skupiny,

například zinku, kadmia, olova, 0,1 až 10 hmot. dílů vyšší mastné kyseliny s počtem atomů uhlíku 10 až 20, přičemž se síťování provádí popřípadě v přítomnosti 5 až 60 hmot. dílů kopolymeru butadienu s akrylonitrilem o obsahu akrylonitrilu 10 až 50 % hmotnostních.