



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 983

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 03 12 82  
(21) PV 8753-82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 23/30,  
C 08 J 7/08

(40) Zveřejněno 19 11 84  
(45) Vydáno 01 10 86

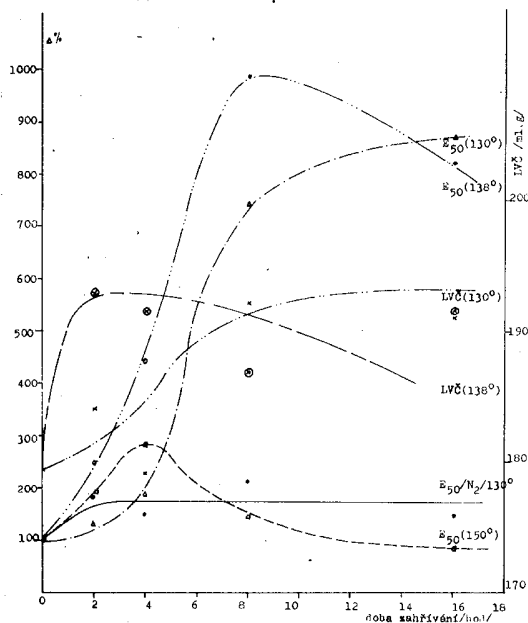
(75)  
Autor vynálezu

CZERNÝ JIŘÍ ing. CSc.,  
ŠMÍD JAROSLAV,  
NEUHÄUSL EMIL ing., PRAHA

(54)

Způsob zvyšování houževnatosti tvářených  
výrobků z termoplastů

Vynález řeší způsob až několikanásobného zvyšování houževnatosti tvářených výrobků z termoplastů pro jejich zlepšené využití zejména v technické aplikační praxi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že výrobky z termoplastů se zahřívají ve zvenku působícím oxidačním prostředí za spolupůsobení kovových katalyzátorů přítomných v polymerních výrobcích při teplotách od 30 do 300 °C po dobu od 5 sekund do 50 hodin.



Vynález řeší způsob až několikanásobného zvyšování houževnatosti tvářených výrobků z termoplastů pro jejich zlepšené využití zejména v technické aplikační praxi.

U dosud používaných tvářených výrobků z termoplastů jsou vstřikované, vytlačované případně vyfukované výrobky většinou používány přímo k aplikacím v praxi bez použití jejich dalšího technologického zpracování. Hotové výrobky jsou nanejvýš v některých případech podrobены dodatečným úpravám mechanickým obráběním na konečné rozměry, případně tvar. Pouze v některých zvláštních případech, například u plastů se značnou sorpcí vody, jako jsou u polyamidy, jsou tvářené výrobky kondicionovány za mírných teplot a působení vody k docílení rovnovážného obsahu vody, který zaručuje jejich rozměrovou stálost při použití. Ještě vzácnější jsou některé případy v aplikační praxi, kde tvářené výrobky, polotovary a jiné jsou k odstranění vnitřních pnutí podrobены temperaci, která se provádí zahříváním v inertním prostředí zejména minerálních olejů a podobně. Všechny zmíněné dosud používané postupy následného zpracování hotových výrobků vedou hlavně k zajištění jejich rozměrové stálosti v aplikační praxi, nezpůsobují však výraznější zlepšení jejich fyzikálně-mechanických vlastností. Naopak při kondicionaci plastů dochází často vlivem změkčovacího účinku absorbované vody ke zhoršení jejich mechanických vlastností.

Podstatné zlepšení výrobků z termoplastů přináší způsob zvyšování houževnatosti tvářených výrobků z termoplastů podle předmětného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že výrobky z termoplastů se zahřívají ve zvenku působícím oxidačním prostředí za spolupůsobení kovových katalyzátorů přítomných v polymerních výrobcích při teplotách <sup>od</sup>30 do 300 °C po dobu od 5 sekund do 50 hodin. Jako zvenku působícího oxidačního prostředí se použije vzduchu,

kyslíku, směsi vzduchu a kyslíku, peroxidických sloučenin, případně oxidačních látek. Jako kovových katalyzátorů se použije kovů typu kobaltu, manganu, mědi, železa, vanadu, niklu, titanu, hliníku, hořčíku případně jejich organických nebo amorganických sloučenin v rozsahu od stopových množství do 20 %.

Výhody způsobu dle vynálezu spočívají v podstatném zlepšení houževnatosti výrobků z termoplastů, aniž přitom dochází ke zhoršení jejich standartních mechanických nebo užitkových vlastností, například smrštění. Tak například při zahřívání výrobků z polypropylenu na vzduchu při teplotě 130 °C po dobu cca 8 hodin se zvyšuje jejich rázová houževnatost  $E_{50}$  při víceosé napjatosti téměř na desetinasobek jejich původní výchozí hodnoty. Zvlášť výraznou výhodou je experimentálně zjištěná skutečnost, že při následujícím až cca tříletém použití na vzduchu za zvýšených teplot až do 130 °C zůstává zvýšení houževnatosti výrobků trvalé, případně se dále zvyšuje a teprve v závěrečném stadiu jejich životnosti dochází k jejímu malému poklesu. Další výhodou je snadná proveditelnost způsobu dle vynálezu v běžně používaných teplovzdušných sušárnách skříňových, případně tunelových, popřípadě v jiných zařízeních umístěných přímo za vstřikovacími nebo vytlačovacími stroji a podobně. Určité omezení způsobu dle vynálezu představuje spotřeba elektrické energie k zahřívání výrobků v oxidačním prostředí, kterou je však možno podstatně snížit použitím optimálních podmínek způsobu, případně za využití odpadního tepla z chladících médií při technologickém tváření výrobků. Celkové výhody způsobu dle vynálezu přesahují značně svým dosahem zmíněné omezení, neboť spočívají v podstatném zvýšení houževnatosti výrobků z termoplastů téměř o jeden řád a v prodloužení životnosti výrobků za podmínek jejich aplikace, zejména v technické aplikační praxi.

Na základě experimentálního studia bylo zjištěno, že optimální podmínky způsobu dle vynálezu závisejí na typu termoplastu, na druhu oxidačního prostředí a kovových katalyzátorů a na teplotě. Jako oxidační prostředí může být použito vzduchu, kyslíku, směsi vzduchu a kyslíku, peroxidických sloučenin, například terc. butylperoxidu, persíranu draselného, případně oxidačních látek, například manganistanu draselného. Jako kovových katalyzátorů zmíněných kovů může být použito jejich organických sloučenin, například naftenátů, stearátů, případně jejich anorganických sloučenin, například typu

solí anorganických kyselin. Z tohoto studia rovněž vyplynulo, že kyslík difunduje z obklopujícího oxidačního prostředí do povrchových vrstviček tvářených výrobků z termoplastů zahrátých na optimální teplotu a za katalýzy dříve zmíněnými kovy reaguje s aktivními skupinami polymeru za tvorby vysoce houževnatých vrstviček polymeru, rozvětveného až síťovaného účinkem vzniklých kyslíkových můstků. Vlivem těchto převažujících oxidačních změn nastává zmíněný vzrůst rázové houževnatosti  $E_{50}$  při víceosé napjatosti, případně i vzrůst vrubové a rázové houževnatosti podle Charpy, dále značný nárůst průměrné molekulové hmotnosti, nepatrný nárůst karbonylových skupin, a pouze malý nárůst hustoty polymeru. Zřejmě je účinek dodatečné krystalizace polymeru pouze vedlejším jevem primární oxidační reakce. Ve směsi vzduchu a kyslíku probíhají shora uvedené změny poněkud rychleji. V inertním prostředí dusíku uvedené změny polymeru nenastávají, případně nastávají jen v nepatrné míře. Výše uvedené skutečnosti jsou uvedeny v příkladech 1 až 6 a na obr. 1 a 2.

#### Příklad 1 - Tepelně oxidační zpracování izotaktického polypropylenu

Použitý polypropylen s tepelnou stabilizací měl následující výchozí vlastnosti: index toku 1,98 g/10 minut, logaritmické viskozitní číslo v dekalinu při 130° C = 198,6 ml/g, hustota 0,903 g/cm<sup>3</sup>, obsah popele 0,043 % zahrnující jako kovy titan, hliník a jiné; acetomový extrakt 0,64 %, n-heptanový extrakt 3,70 %, indukční perioda v sušárně HORO při 150° C činila 102 dny. K pokusu byly použity v strikované modelové výrobky tvaru zkušebních destiček 50 x 50 x 4 mm s filmovým vtokem a standartní zkušební tělesa pro zkoušku tahem a pro stanovení vrubové houževnatosti. Zkušební destičky v počtu 25 kusů na jedno měření a zkušební tělesa tahová a vrubová 10 kusů na jedno měření byly zahřívány na vzduchu, případně v proudu čistého předehřátého dusíku v teplovzdušných sušárnách při konstantní teplotě zahřívání 130°, 138° a 150° C  $\pm$  1° C. V určitých časových intervalech po době 2, 4, 8, 16 hodin a dále v obdobných pokusech prováděných po dobu až několika tisíc hodin do celkové doby cca 2 1/2 roku byly jednotlivé sady zkušebních destiček a těles odebírány ze sušáren a ponechány vychladnout. V odebraných vzorcích byly potom stanoveny procentuální změny proti výchozímu stavu = 100 % rázové houževnatosti  $E_{50}$  destiček při víceosé napjatosti pomocí pasívních pádových zkoušek, které byly statisticky vyhodnoceny stupňovitou metodou. V odebíraných tahových a vrubových tělesech byly

stanoveny percentuální změny standartních tahových vlastností a vrubové houževnatosti Charpy. V případě srovnávacích pokusů prováděných v proudu inertního dusíku, byly zkušební vzorky umístěny do skleněné nádoby v sušárně vyhřáté na příslušnou teplotu a do nádoby byl uváděn čistý dusík předehřátý na příslušnou teplotu. Ostatní podmínky byly obdobné jak výše uvedeno. V jednotlivých odbraných vzorcích byly kromě změn mechanických vlastností zjišťovány změny hustoty, logaritmického viskozitního čísla, rozměrové změny a IČ spektroskopická měření karbonylových skupin. Výsledky měření jsou graficky znázorněny na obr. 1 a 2.

Obr. 1. znázorňuje závislost změny (v %) rázové houževnatosti  $E_{50}$  a logaritmického viskozitního čísla  $LV\check{C}$  na době zahřívání (v hodinách) polypropylenu při teplotách 150, 138 a 130° C na vzduchu a v dusíku ( $N_2$ ).

Obr. 2. znázorňuje závislost změny (v %) rázové houževnatosti  $E_{50}$ , vrubové houževnatosti podle Charpy  $a_K$ , modulu  $E$ , meze kluzu  $\sigma_{Kt}$ , protažení na mezi kluzu  $\epsilon$ , smluvního napětí pro 220% prodloužení  $\sigma_{220\%}$  a logaritmického viskozitního čísla  $LV\check{C}$  polypropylenu na době zahřívání (v  $10^3$  hodin) v teplovzdušných sušárnách při teplotě 130° C. Svislá přerušovaná čára po 18 000 hodinách znamená počátek destrukce polymeru.

Z obr. 1 vyplývá, že zahřátím modelových výrobků tvaru zkušebních destiček z polypropylenu při teplotě 130° C po dobu 4 až 12 hodin nastává prudké zvýšení jejich rázové houževnatosti  $E_{50}$  při víceosé napjatosti až na cca 900 %, přitom křivky percentuálních změn  $E_{50}$  v závislosti na době zahřívání odpovídají svým průběhem obdobnému nárůstu logaritmického viskozitního čísla  $LV\check{C}$  stejného polymeru. Při vyšších teplotách zahřívání například při 138 a 150° C se na obdobných křivkách projevuje již začátek značné oxidační degradace, což se odráží počátečním nárůstem, který však v dalším průběhu vede k poklesu jak změn rázové houževnatosti  $E_{50}$ , tak i změn logaritmického viskozitního čísla  $LV\check{C}$ . Obdobné pokusy provedené při 130° C v atmosféře inertního dusíku vykazovaly jen nepatrné změny rázové houževnatosti  $E_{50}$  podle křivky  $E_{50}/N_2/130^\circ C$ . Z obr. 2 pro cca 2,5letý průběh tepelně-oxidačního zpracování stejného polypropylenu na vzduchu vyplývá, že následné několikaleté tepelně-oxidační zahřívání stejného polymeru při teplotě 130° C nevede ani po více než 2 letech k většímu poklesu vysoké

rázové houževnatosti  $E_{50}$ , dosažené již během prvních 10 hodin zahřívání polymeru. Naopak hodnoty rázové houževnatosti  $E_{50}$  po prvním roce zahřívání při  $130^{\circ}\text{C}$  se dokonce zvyšují na cca 1300 % a teprve po cca 2,5 letech zahřívání, kdy nastává počátek destrukce polymeru vlivem vymizení stabilizátorů polymeru, projevuje polymer pokles hodnoty rázové houževnatosti  $E_{50}$ , avšak na relativně vysokou hodnotu cca 500 %. Obdobné, i když méně nápadné změny byly zjištěny při sledování změn vrubové houževnatosti  $a_K$  podle Charpy, zatímco změny tahových vlastností, například E-modulu, meze kluzu  $\sigma_{Kt}$  a smluvního napětí pro 220 % prodloužení  $\sigma_{220\%}$  protažením na mezi kluzu  $\epsilon$ , a logaritmického viskozitního čísla LVČ byly relativně malé v blízkosti hodnot odpovídajících 100 %.

#### Příklad 2 - Tepelně oxidační zpracování kopolymeru propylenetylen

K obdobným pokusům, jako jsou popsány v příkladě 1, bylo použito tepelně stabilizovaného kopolymeru propylen-etylen s následujícími výchozími vlastnostmi: index toku 1,93 g/10 minut, logaritmické viskozitní číslo 212,9 ml/g, hustota  $0,899\text{ g/cm}^3$ , obsah popele 0,045 % zahrnující jako kovy titan, hliník a jiné, acetonový extrakt 0,46 %, n-heptanový extrakt 4,73 %, indukční perioda v sušárně HORO při  $150^{\circ}\text{C}$  = 33 dnů. Po 16ti hodinovém zahřátí zmíněných zkušebních vzorků na vzduchu při teplotě  $130^{\circ}\text{C}$  podle postupu, uvedeného v příkladě 1, se vrubová houževnatost vzorků podle Charpy zvýšila na cca 310 %.

#### Příklad 3 - Tepelně oxidační zpracování lineárního polyetylenu

K obdobným pokusům byl použit tepelně stabilizovaný lineární polyetylen s následujícími výchozími vlastnostmi: index toku 7,05 g/10 minut, logaritmické viskozitní číslo 129,4 ml/g, hustota  $0,953\text{ g/cm}^3$  a obsah popele 0,014 % zahrnující jako kovy titan, hliník a jiné. Po 16ti hodinovém zahřátí zkušebních vzorků v teplovzdušné sušárně při teplotě  $110^{\circ}\text{C}$  se vrubová houževnatost podle Charpy zvýšila na 220 %.

#### Příklad 4 - Tepelně oxidační zpracování polypropylenu

K pokusům bylo použito destiček z dříve specifikovaného polypropylenu, vstřikovaných v násobných formách s filmovým vtokem při teplotě taveniny  $212^{\circ}\text{C}$  a vstřikovacím tlaku 80 MPa. Bezprostředně po výstřiku byly ještě horké destičky rozměrů 50 x 50 x 4 mm podrobeny působení kyslíku po dobu 15 sek a po vychladnutí na všech byla zjišťová-

na rázová houževnatost  $E_{50}$  (při víceosé napjatosti na padostroji). Zjištěné zvýšení hodnoty  $E_{50}$  ve srovnání s destičkami, které byly podrobeny oxidaci činilo asi 250 %.

Příklad 5. - Oxidační zpracování polypropylenu.

Destičky rozměrů 50 x 50 x 4 mm vstříkované z dříve specifikovaného polypropylenu byly zahřívány v 5 %ním roztoku dichromanu draselného v kyselině sírové při 80° C po dobu 48 hodin. Po promytí destilovanou vodou a vysušení při teplotě 50° C po dobu 48 hodin byly destičky podrobeny měření rázové houževnatosti  $E_{50}$  při víceosé napjatosti na padostroji.

Zjištěné zvýšení hodnoty  $E_{50}$  ve srovnání s destičkami, které nebyly podrobeny oxidaci činilo cca 200 %.

Příklad 6. - Oxidační zpracování polypropylenu.

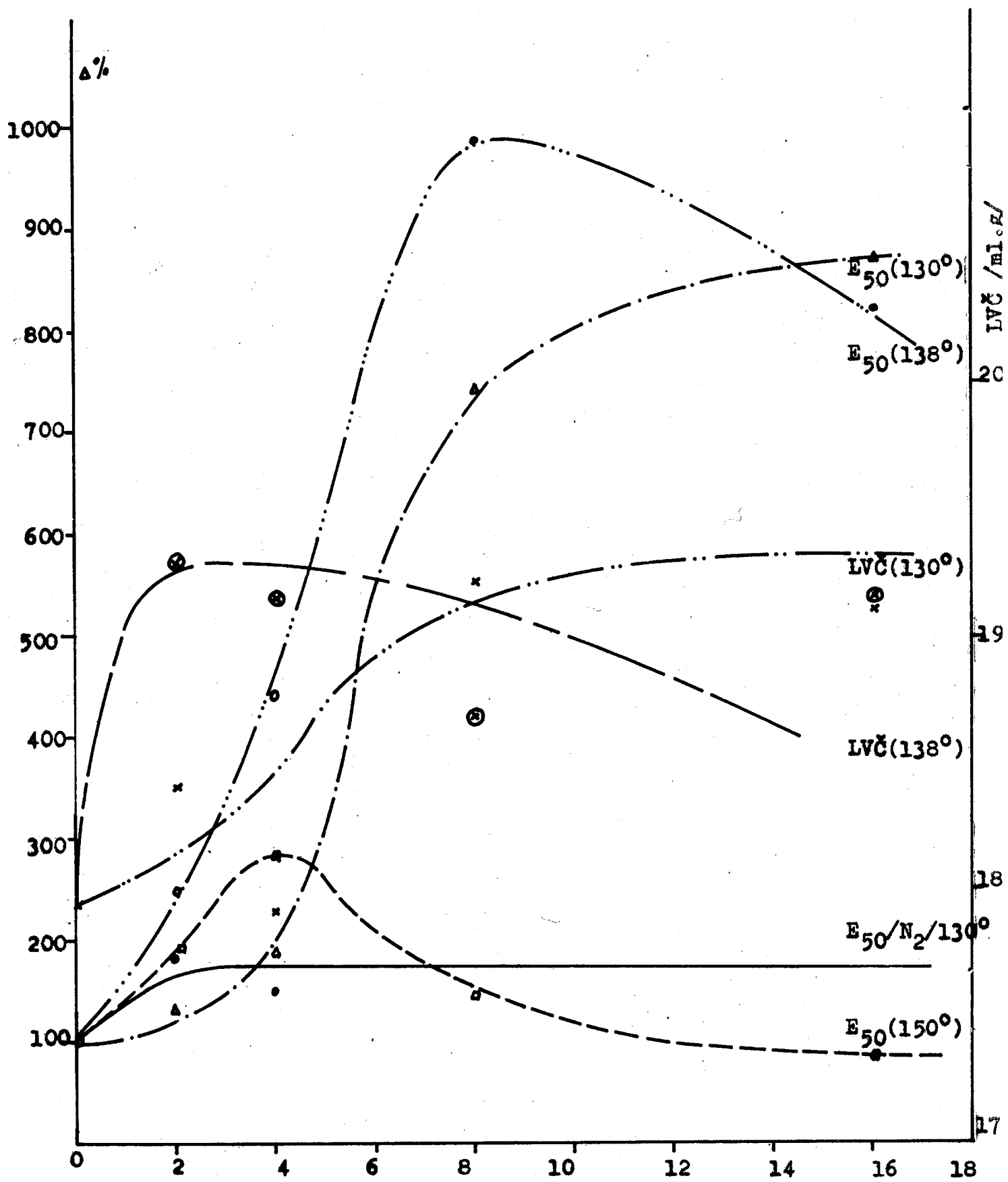
Destičky z dříve specifikovaného polypropylenu o rozměrech 50 x 50 x 4 mm byly zahřívány ve 20 %ním roztoku peroxidu vodíku s přídavkem 2 % síranu kobaltnatého při 60° C po dobu 8 hodin. Promyté a vysušené destičky vykazovaly zvýšení rázové houževnatosti  $E_{50}$  při víceosé napjatosti o ca 180 % ve srovnání s destičkami, které byly oxidaci podrobeny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

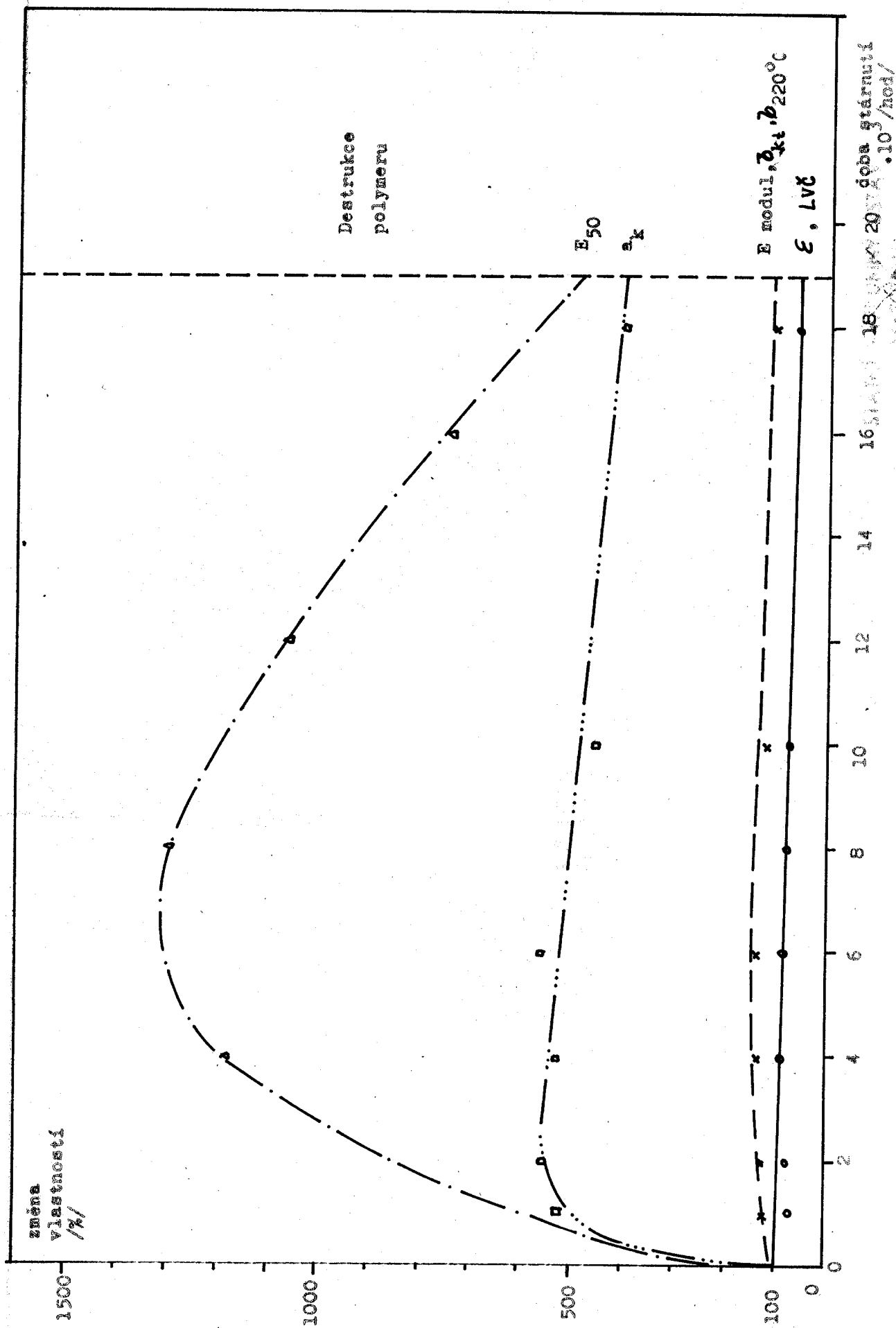
236 983

Způsob zvyšování houževnatosti tvářených výrobků z termoplastů, vyznačený tím, že výrobky z termoplastů se zahřívají ve zvenku působícím oxidačním prostředí za spolupůsobení kovových katalyzátorů přítomných v polymerních výrobcích při teplotách od  $30^{\circ}\text{C}$  do  $300^{\circ}\text{C}$  po dobu od 5 sekund do 50 hodin.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2