



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243313

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 28 01 85
/21/ PV 561-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/10

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 05 87

(75)
Autor vynálezu

PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc.; PÁC JIŘÍ ing. CSc.; VESELÝ KAREL RNDr. DrSc.;
KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing.; KŘIVÁNEK JOSEF RNDr. CSc.; FORAL JIŘÍ ing.;
POLOUČEK EDUARD prom. chem., BRNO; DOUDA VLASTIMIL ing., SEZIMOVO ÚSTÍ;
BLAŽEK OLDŘICH ing. CSc., PLANÁ nad Lužnicí; FRANTA JIŘÍ, SEZIMOVO ÚSTÍ

(54) Způsob výroby kompozitního materiálu kompoundováním polypropylenu

Vynález se týká způsobu výroby kompozitního materiálu komoundováním polypropylenu nebo kopolymerů propylenu s ethylenem, uhličitany vápenatého, organického peroxidu, příp. dalších zpracovatelských přísad. Hnětení se provádí v přítomnosti stéricky stíněného fenolu substituovaného alifatickým substituentem s alespoň 18 uhlíkovými atomy. Získá se materiál s dobrou zatékavostí pro výrobu členitých výlisků.

Vynález se týká způsobu výroby kompozitních materiálů na bázi polypropylenu nebo jeho kopolymerů, uhličitanu vápenatého, organického peroxidu a případně dalších zpracovatelských přísad.

Pro výrobu členitých vstřikovaných výrobků charakterizovaných vysokou tuhostí, rozměrovou stabilitou, dobrou houževnatostí a současně dobrou zatékavostí je výhodné použít polypropylen, jehož struktura byla chemicky modifikována odbouráním v tavenině.

Při míchání předem odbouraného polypropylenu s anorganickým plnivem, které je prováděno v kontinuálních hnětičích nebo dvojšnekových směšovacích extruderech, je třeba poměrně přesně udržovat teplotu taveniny v úzkém rozmezí, kdy má tavenina dostatečnou viskozitu potřebnou pro účinné přenášení energie z hnětačích zařízení do materiálu, což je nutné pro dosažení potřebné dispergace plniva.

Proto je výhodnější vycházet z vysokomolekulárního polypropylenu /nebo jeho kopolymerů/ a polypropylen odbourávat až za přítomnosti plniva. Kompoundování polypropylenu s přísadou organického peroxidu popisuje například JA 131032.

Jestliže se postupuje podle uvedeného japonského vynálezu, který míchá čtyři složky: a/ polypropylen, b/ plnivo, c/ organický peroxid, d/ mazivo tvořené organickou mastnou kyselinou, její solí nebo esterem, dostává se materiál nestejných vlastností a pro praktické aplikace nevhodný. Příčinou je špatná reprodukovatelnost vzniku potřebných volných radikálů v tavenině a jejich nehomogenní rozdělení.

Při dávkování organického peroxidu do směšovacího extruderu je třeba zajistit, aby k jeho molekulární dispergaci v tavenině došlo dříve, než dojde k jeho rozkladu. I když se použije peroxid, který se začíná rychle rozkládat až po dosažení teploty 180 až 220 °C, zůstává peroxid v prostředí nepolárních polyolefinů přítomen ve formě asociátů a není dosaženo jeho rovnoměrné molekulární dispergace.

Reprodukovatelné rychlosti generace volných radikálů, tudíž i reprodukovatelných vlastností finálních kompozitních materiálů, je možno dosáhnout, je-li vedle peroxidu přidán vhodný modifikátor, který má trojí funkci:

- a/ zabráňuje nežádoucímu řetězovému rozkladu asociátů peroxidu, které jsou příčinou nereprodukovatelnosti dosud známých procesů
- b/ přispívá k rychlé a homogenní dispergaci peroxidu v tavenině
- c/ zajišťuje potřebnou termooxidační stabilizaci finálního materiálu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby kompozitního materiálu kompoundováním polypropylenu nebo kopolymerů propylenu s etylenem uhličitanu vápenatého, organického peroxidu a případně dalších zpracovatelských přísad, při kterém se polypropylen nebo jeho kopolymer s indexem toku nižším než 4g/10 min /při 230 °C, zatížení 21 N/ hněte v kontinuálním směšovacím extruderu s mikromletým vápencem s průměrnou velikostí částic do 5 μm v přítomnosti organického peroxidu s poločasem rozpadu při 200 °C 10 až 30 sekund a modifikátoru, obsahujícího stericky stíněný fenol substituovaný alifatickým substituentem s alespoň 18 uhlíkovými atomy.

Výchozí polypropylen může být homopolymer nebo kopolymer propylenu s etylenem obsahující méně než 5 % hmotnostních etylenu.

Při tavení vysokomolekulárního polypropylenu s indexem toku nižším než 4g/10 min /při 230 °C zatížení 21 N/ dostáváme v širokém teplotním rozsahu viskózní taveninu, ve které, vzhledem k účinnému přenosu energie z hnětačích šneku, dochází ke snadné dispergaci plniva bez nutnosti velmi přesné regulace teploty.

Vhodné anorganické plnivo je charakterizováno jednak fyzikálně, jednak chemicky. Fyzikální charakterizace se týká velikosti částic, jejichž průměr leží v optimálním případě v rozsahu 1 až 5 μm a jejichž třídění je provedeno tak, aby byly odstraněny frakce větší než 10, resp. 20 μm . Chemická charakterizace se týká nepřítomnosti silně kyselých povrchových center vyvolávajících neradikálový neúčinný rozklad peroxidů.

Příkladem plniv s velkou koncentrací kyselých center jsou alumosilikáty. Avšak i mikromletý vápenec obsahuje vždy větší či menší koncentrace příměsí, které se mohou uplatnit při neúčinném rozkladu peroxidů na alkoholy a ketony.

V praxi to znamená, že koncentrace peroxidu potřebná k chemické modifikaci polypropylenu za přítomnosti plniva bude větší než bez jeho přítomnosti a bude závislá na čistotě i koncentraci daného plniva.

Volba vhodného peroxidu - generátoru volných radikálů - je definována tak, že v průběhu hnětení musí na jedné straně dojít k úplnému rozkladu peroxidu, na druhé straně se nesmí peroxid rozložit předčasně, to je před roztavením polymeru. Z důvodů bezpečnosti práce je výhodné potřebný peroxid předem nanášet na plnivo. Jeho optimální koncentrace se pohybuje v rozsahu 0,01 až 0,5 % hmotnostních na finální kompozitní materiál.

Příklady vhodných komerčních peroxidů splňujících tyto podmínky uvádí tabulka:

Peroxid	Poločas rozpadu /s/ při teplotě		
	180 °C	200 °C	220 °C
Dikumylperoxid	55	15	4
2,5-dimetyl-2,5-di-terc. butyl-peroxihexan /I/	70	18	5
terc.butyl-kumyl-peroxid	70	20	5
Bis/terc.butyl-peroxi-izopropyl/benzen	90	25	7

Jako modifikátory je možno použít látky, které jsou schopny rychle reagovat s radikály vznikajícími při rozkladu peroxidu i s dalšími radikály vznikajícími na polymerním řetězci. Jako modifikátory mohou být použity látky mající zcela nebo částečně stíněné skupiny fenolické.

Zásadní podmínkou je přítomnost alifatického řetězce s alespoň 18 uhlíkovými atomy nebo delšího, který umožňuje dosažení rychlé homogenní dispergace použitého peroxidu v tavenině polypropylenu.

Příklady vhodných modifikátorů jsou:

- oktadecylester kyseliny /3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl/propionové /II/.
- 2,6 dimetyl-4-oligopropenyl fenol /III/.

Optimální koncentrace modifikátoru je vždy větší než použitá koncentrace peroxidu. Předností nového postupu je možnost široké regulace vlastností finálního kompozitního materiálu za použití jednotného typu výchozího polypropylenu.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady. Díly a procenta uváděná v příkladech jsou hmotnostní. Index toku byl stanoven podle ČSN č. 640 861.

P ř í k l a d 1

Do násypky dvojnásobného směšovacího extruderu Werner-Pfleiderer ZSK 53 bylo současně dávkováno:

60 dílů polypropylenu /práškového homopolymeru charakterizovaného indexem toku 0,8 g/10 min při 230 °C/

40 dílů mikromletého vápence /charakterizovaného průměrnou velikostí částic 2,7 μm a tříděného pod 10 μm/, opatřeného nánosem 0,3 % kyseliny stearové

0,11 dílů peroxidu I.

0,18 dílů modifikátoru II.

Obě posledně jmenované složky byly dávkovány společně jako společný roztok.

Hnětení probíhalo při teplotě 230 °C, doba pobytu taveniny v extruderu činila 150 sekund. Směs byla vytlačována ve formě struny a sekána na granulát, ze kterého byla připravena zkušební tělesa vstřikováním při teplotě taveniny 250 °C.

P ř í k l a d 2

Podmínky jako v příkladu 1, použit polypropylen-homopolymer charakterizovaný indexem toku 2,8 g/10 min, byly použity následující přísady:

0,012 dílů peroxidu I.

0,022 dílů modifikátoru III.

P ř í k l a d 3

Podmínky jako v příkladu 1, použit kopolymer propylenu s etylenem /98/2/ charakterizovaný indexem toku taveniny 0,67 g/10 min.

Byly použity následující přísady:

0,16 dílů peroxidu I.

0,26 dílů modifikátoru II.

P ř í k l a d 4

Podmínky i použitý polymer jako v příkladu 3. Byly použity následující přísady:

0,10 dílů peroxidu I.

0,18 dílů modifikátoru III.

Zpracovatelské a mechanické vlastnosti materiálů připravených podle příkladů 1 až 4 charakterizuje tabulka:

T a b u l k a

Vlastnosti	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4
Index toku	g/10 min	14	16	18	10
Zatékavost ve spirále	cm	68	81	75	62
Modul pružnosti v ohybu	GPa	2,7	2,8	1,9	1,9
Vrubová houževnatost	kJ.m ⁻²	4,0	2,6	7,2	7,5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kompozitního materiálu kompondováním polypropylenu nebo kopolymerů propylenu s etylenem, uhličitanu vápenatého, organického peroxidu, příp. dalších zpracovatelských přísad, vyznačený tím, že polypropylen nebo kopolymer s indexem toku nižším než 4,0 g/10 min, při 230 °C zatížení 21 N, se hněte v kontinuálním směšovací extruderu s mikromletým vápencem s průměrnou velikostí částic do 5 μm v přítomnosti organického peroxidu s poločasem rozpadu při 200 °C 10 až 30 sekund a modifikátoru obsahujícího stericky stíněný fenol substituovaný alifatickým substituentem s alespoň 18 uhlíkovými atomy.