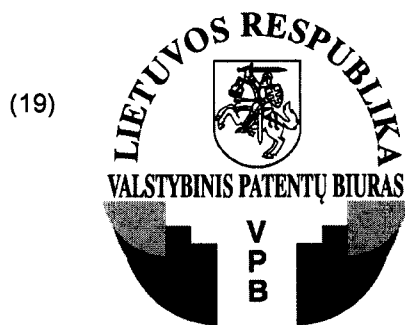




(10) **LT IP1468 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

-
- (21) Paraiškos numeris: **IP1468** (51) Int. Cl. (2006): **B29C 67/00**
C08F 2/44
(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 12** **C08F 4/00**
C08F 8/00
(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25** **C08F 10/00**
C08K 3/00
(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: — **C08L 23/00**
(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
(30) Prioritetas: **736539, 1991 07 26, US**
PCT/US91/05638, 1991 08 08, US
(71) Pareiškėjas:
E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington,
Delaware 19898, US
(72) Išradėjas:
Edward George HOWARD, JR., US
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

-
- (54) Pavadinimas:
Vienalytės, didelio tamprumo ultrastambiamolekulinio polietileno
kompozicijos, jų gavimo būdas, ir protezuojantys gaminiai iš kompozicijos
(57) Referatas:
—

TIK C 08 L 23/06

VIENALYTĖS, DIDELIO TAMPRUMO ULTRASTAMBIAMOLEKULINIO
POLIETILENO KOMPOZICIJOS IR JŲ PAGAMINIMO BŪDAS

Šis išradimas yra dalinis tęsinys paraiškos JAV patentui Nr. 07/564144, prioritetas nuo 1990.08.07.

Šis išradimas susijęs su turinčiomis užpildą fiziškai sustiprintomis ultraaukšto molekulinio svorio polietileno kompozicijomis ir dar labiau su kompozicijomis, turinčiomis aukštus lankstumo ir tamprumo modulius ir jų pagaminimo būdais.

Ultraaukšto molekulinio svorio polietilenas (UAMSPE) yra žinomas ir gaunamas komerciškai. Lupton et al., JAV patente 3,944,536 aprašo pagaminimą (UAMSPE), turinčio neįprastą tamprumą ir kietumą, suteiktą kristalinant išlydytą UAMSPE aukštose temperatūrose ir slėgiuose. Produkto kristalų lydymosi taškas 142-148°C ir kristalinė forma charakterizuojama nebuvimu grandinės erdvinių klosčių 50-2000 angstromų ir buvimu kristalinių struktūrų 10000 angstromų, nurodančių labai ištemptas, neklostytas polimero grandines. JAV patente 4,587,163 (Zachariades) aprašytas UAMSPE, turintis izotropinę semikristalinę morfologiją, paruoštą sulydant pradinę miltelių pavidalo arba lydant iškristalintą masę į vienalyčiai besilydančią ir atšaldant, esant slėgiui. JAV patente 4,655,769 (Zachariades) aprašomas UAMSPE "pseudo-gelis" tirpiklyje, minėtas

polietilenas turėjo kristalinę morfologiją, kurioje yra klostytos grandinės atskiri kristalai ir ištemptos grandinės "shish-kebab" fibrilės.

JAV patentai 4,097,447 (Howard), 4,126,647 (Howard), 4,151,126 (Adelman ir Howard), 4,187,210 (Howard) ir 4,104,243 (Howard) aprašo poliolefinų kompozicijas, turinčias ultraaukšto molekulinio svorio polietileną, su daugybe puikiai susmulkintų neorganinio užpildo junginio dalelių, įskaitant aliuminį, kalcio karbonatą, kaolino molį, žėrutį ir laidžią anglį bei organines užpildo medžiagas, būtent poliakrilonitrilą, kai kompozicijose yra užpildo mažiausiai apytikriai 25% pagal svorį. Anksčiau minėti patentai taip pat aprašo pagaminimo būdus kompozicijų, kurios leidžia santykinai aukštus krūvius užpildo, nepažeidžiant esminių fizinių savybių. Šiuose procesuose etilenas polimerintas ant užpildo dalelių paviršiaus taip, kad susidariusi kompozicija iš esmės neturi polimero neturinio užpildo ir užpildo neturinio polimero. JAV patentai 4,330,573 ir 4,234,659 aprašo kompozicijas, kur poliolefinas, turintis molekulinį svorį nemažesnę, negu 300000 yra supolimerintas ant kieto porėto neorganinio nešėjo medžiagos tam, kad susidarytų kompozijos, kai neorganinio nešėjo kiekis yra 50 iki 99,5% pagal svorį.

Eyrer et al., Kunststoffe German Plastics 77, 617-622 (1987) straipsnyje pavadintame "Ultraaukšto molekulinio svorio polietilenas sąnarių pakaitalams" nurodo, kad tarnavimo laikas tam tikrų sąnarių pakaitalų, pagamintų iš

UAMSPE, yra ribotas. Analizė pažeidimų daugiau kaip 250 eksplantuotų šlaunies sąnarių duobių ir blauzdikaulio sąnarių paviršių atskleidė pakeistą savybių profilį, kuri aiškino kaip papildomą kristalizaciją oksidacinio grandinės skilimo išdavoje. Polietileno kristališkumo laipsnio padidinimui jie pasiūlė apdorojimą, esant aukštam slėgiui ir aukštai temperatūrai. Eyrer et al. produkto šliaužimo deformacija daugiau negu 5%, esant spaudimui 1000 psi (6,9 N/nm²) per 24 valandas 37°C. UAMSPE yra medžiaga, kuri gali būti naudojama protezų sąnariams, ypač krūvi nešančiam šlaunikauliui, dėl jo aukšto smūginio tūsumo ir inertiškumo kraujui. Tačiau polimero šliaužimo deformacija apribojo UAMSPE panaudojimą protezų dalims.

Šio išradimo tikslas yra pateikti vienalytes padidinto UAMSPE kompozicijas su įvairiomis užpildo medžiagomis, kai tamprumo modulis yra žymiai padidintas, negu įprastinių kompozicijų, ir kai yra išlaikytos esminės stiprumo savybės ir žema šliaužimo deformacija. Vienas iš šio išradimo tikslų yra tiekti UAMSPE kompozicijas, kurios yra naudingos formuojant gaminius, tame tarpe protezų gaminius. Šio išradimo ypatybė yra kristalinė morfologija, turinti savyje klostytas ir labai ištemptas molekulių grandines. Šio išradimo pranašumas yra santykinai žemos kainos UAMSPE su užpildo medžiagų kompozicijomis. Dar vienas iš šio išradimo tikslų yra mažai užpildo turinčios sustiprinto UAMSPE kompozicijos, kuriose mažiau negu 10 svorio % užpildo, ir dauguma minėtų kompozicijų savybių yra kaip sustiprinto

UAMSPE be užpildo. Šie ir kiti šio išradimo tikslai, ypatybės bei pranašumai taps labiau aiškiais, susipažinus su šio išradimo aprašymu.

Šis išradimas susijęs su vienalyte kompozicija, kurioje yra (a) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį ultraaukšto molekulinio svorio linijinio polietileno, kurio molekulinis svoris yra mažiausiai apytikriai 400000, kristalinės būsenos lydymosi taškas didesnis negu 143°C , sumažėjimas minėto lydymosi taško perlydant yra mažiausiai 3°C ir kristalo morfologijoje yra bimodalinis pasiskirstymas molekulinės grandinės klosčių erdvinio išsidėstymo, atspindintis žymias populiacijas abiejų, "sulankstytų" ir ypač ištemptų molekulių grandinių, ir (b) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį nors vieno užpildo junginio, kurio paviršius yra nuo neutralaus iki rūgštinio, minėtas polietilenas supolimerintas ant minėto užpildo paviršiaus ir minėtoje koompozicijoje visai nėra polimero neturinčio užpildo ir užpildo neturinčio polimero.

Pirmenybė teikiama šio išradimo kompozicijoms, kuriose yra mažiau negu 10 % pagal svorį užpildo arba mažiausiai 30% pagal svorį užpildo ir turinčioms elastingumo ar sulenkimo modulius apytikriai 300 iki 1300 kpsi, tamprumo modulius apytikriai 350 iki 1500 kpsi ir didžiausią stiprumo ribą iki nutrūkimo mažiausiai 1 kpsi. Dar didesnė pirmenybė teikiama, kai tūsumo moduliai yra intervale nuo apytikriai 650 iki 1500 kpsi, išlenkimo moduliai apytikriai 700 iki

1300 kpsi ir polietileno sudedamosios dalies lydymosi taško sumažėjimas po kompozicijos perlydymo yra mažiausiai 6°C.

Šio išradimo kompozicijos yra pagamintos, naudojant būdą, į kuri įeina:

a) suformavimas produkto iš kietos vienalytės sudarytos iš dalelių kompozicijos, kurioje yra (i) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį ultraaukšto molekulinio svorio polietileno, kurio molekulinis svoris mažiausiai 400000 ir (ii) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį mažiausiai vieno gerai susmulkinto užpildo junginio, kurio paviršius yra nuo neutralaus iki rūgštaus ir turinčio sureagavusio ant minėto užpildo paviršiaus katalitinį aktyvų kiekį pereinamojo metalo junginio, o minėtas polietilenas supolimerintas ant minėto užpildo paviršiaus, minėta kompozicija visai neturi laisvo polimero neturinčio užpildo ir užpildo neturinčio polimero;

(b) kaitinimas minėto produkto inertinėje atmosferoje iki mažiausiai 180°C temperatūros, pakankamos išlydyti UAMSPE, ir šioje temperatūroje suspaudimas minėto produkto, esant slėgiui mažiausiai 280 MPa, nors 2 minutes;

(c) sumažinimas temperatūros iki 175°C arba žemesnės, palaikant slėgį mažiausiai 280 MPa, o temperatūros sumažinimo greitis toks, kad temperatūros gradientų suformuotame produkte yra visai išvengta; ir,

(d) greitas atšaldymas iki temperatūros, žemesnės už 100°C, palaikant slėgį mažiausiai 280 MPa, tada

sumažinant slėgi tokiu būdu, kad produkte polietileno sudedamosios dalies perlydymo būtų visai išvengta.

Šiame išradime aprašomų kompozicijų pagaminimui pradinės medžiagos yra vienalytės kompozicijos, susidedančios iš UAMSPE ir vieno ar daugiau užpildo junginių. Šios pradinės kompozicijos gali būti pagamintos naudojant būdus, aprašytus anksčiau minėtuose patentuose: JAV patentai 4,097,447 (Howard), 4,126,647 (Howard), 4,151,126 (Adelman and Howard), 4,187,210 (Howard) ir 4,104,243 (Howard), jie visi yra čia įtraukti kaip informacijos šaltiniai ir toliau nurodomi kaip aukščiau minėti patentai. Šiuose patentuose nurodomuose procesuose polietilenas yra polimerintas tiesiogiai ant gerai susmulkintų užpildo dalelių. Ypač geras metodas pagaminimui tinkamo gerai susmulkinto užpildo yra aprašytas JAV patente 4,104,243.

Geriau, kai šio būdo (a) stadijos pradinėje kompozicijoje polietileno sudedamosios dalies molekulinis svoris yra mažiausiai 1000000, gerai susmulkinto užpildo junginio vidutinio svorio ekvivalentinis sferinis dalelės diametras yra 0,1 iki mažiau negu 50 mikronų ir pereinamojo metalo junginys sureagavęs ant užpildo paviršiaus sudaro 0,000001-1,7 mg-atomo pereinamojo metalo gramui užpildo ir minėta pradinė kompozicija yra laisvai judantys milteliai, kurių dalelių dydžiai yra ribose nuo 0,1 mikrono iki 5 mm ir turi 10-antrame mikroninį vienalytiškumą nors 50% ir mikroninio vienalytiškumo indeksą mažiausiai 20. Geriau, kai

pereinamasis metalas yra atrinktas iš titano, cirkonio ir chromo grupės.

Geriau, kai stadijoje (a) kompozicija yra kaitinama iki apytikriai 200° iki 230°C prieš naudojant slėgį. Naudojant slėgį, temperatūra gali pakilti keletą laipsnių, užtikrinant, kad polimeras išliks sulydytu. Slėgis gali būti naudojamas bet kurioje temperatūroje kaitinimo cikle, su sąlyga, kad minėta temperatūra viršija apytikriai 200°C . Kompozicija gali būti prieš tai pakaitinta ne slėgio įrenginyje ir karšta perkelta į slėgio įrenginį, su sąlyga, kad išankstinis pašildymas ir perkėlimas yra atliekami inertinėje atmosferoje. Kaitinimas (b) stadijoje gali būti atliktas mažiausiai 0,5 valandos prieš slėgio panaudojimą.

Stadijoje (b) polimeras turi būti lėtai atšaldomas esant aukštam slėgiui, kol polietileno sudedamoji dalis pilnai išsikristalina. Reikia įsidėmėti, kad slėgis stadijose (b)-(d) turi būti mažiausiai 300 MPa. Esant slėgiui 300 MPa, UAMSPE kristalizacijos temperatūra yra intervale apytikriai 200° iki 210°C .

Tinkami įrengimai šio išradimo procesų įgyvendinimui yra, pavyzdžiui, slėgiminis liejimo įrenginys, su kuriuo galima pasiekti reikiamas temperatūras ir slėgius bei slėgiminiai indai, kur slėgis pasiekiamas, naudojant slėgio perdavimo fluidą. Jeigu naudojamas pastarasis, labai rūpestingai turi būti atliekama kompozicijos įvedimas į medžiagą, kuri procesų sąlygomis yra inertiška kompozicijai ir perdavimo fluidui, ir tai išlaiko pilną jo integralumą

minėtų procesų sąlygomis. Kontaktas su slėgio perdavimo fluidu, esant slėgiui, gali turėti kompozicijai žalingą efektą.

Šiame išradime "fluidas" yra suprantamas kaip skystis, garai ar dujos, kurie yra iš esmės inertiški dengiančiai medžiagai ir slėgiminio indo konstrukcinėms medžiagoms proceso sąlygomis. Neapribojantys perdavimo fluidų pavyzdžiai yra vanduo, mono- ir dihidroksiliai alkoholiai, angliavandeniliai, argonas, helis ir anglies dioksidas. Geriau yra vanduo, azotas ar argonas, pirmenybė teikiama vandeniui.

Medžiagos, tinkamos apdengimui kompozicijų, naudojamų kontakte su slėgio pernešimo fluidais yra aluminis, nerūdijantis plienas ir geležies lakštai. Kai slėgį pernešantis fluidas yra skystis, būtent vanduo ar alkoholiai, apdengimui tinkamos medžiagos taip pat gali būti ultraaukšto molekulinio svorio polietileno, polipropileno ir fluoropolimero plėvelės mažiausiai 1 mm storio, minėti polimerai yra pakankamai aukštai besilydantys ir klampūs, kad išlaikytų vientisumą technologinių procesų sąlygomis.

Užpildo medžiagos, naudojamos paruošimui pradinių kompozicijų konversijai į sustiprintas šio išradimo kompozicijas, yra neorganiniai užpildai, aprašyti anksčiau minėtuose patentuose (JAV 4,187,210, 8 skiltis, 49 eilutė iki 9 skilties 48 eilutės; JAV 4,097,447, 3 skiltis, 32-48 eilutės; JAV 4,151,126, 3 skiltis, 54 eilutė iki 5 skilties 43 eilutės). Gali būti naudojami organiniais užpildais

polimerai, kaip aprašytas poliakrilonitrilo atvejis anksčiau minėtame patente '647, su sąlyga, kad etilenas gali būti polimerintas ant minėto užpildo paviršiaus. Tinkami užpildai būtų paprastai turintys charakteristikas, aprašytas JAV 4,187,210 10 skiltyje, 31 eilutė iki 14 skilties 49 eilutės. Kiti polimerai, ne tik UAMSPE, gali būti įvesti kaip priedai į kompozicijas kartu su neorganiniais užpildų junginiais, suteikiant reikalingas savybes. Pradinių kompozicijų paruošimas yra aprašytas JAV 4,187,210 14 skiltyje, 50 eilutėje iki 17 skilties 60 eilutės.

Pirmenybė šiame išradime teikiama naudojamiems neorganiniams užpildo junginiams: aliuminio hidratams, silicio dioksidui, vandenyje netirpiems silikatams, kalcio karbonatui, baziniams aliuminio natrio karbonatams, hidroksiapatitui ir kalcio fosfatams. Hidroksiapatitas ir kalcio hidrofosfatas (CaHPO_4) yra geriausi užpildo junginiai. Užpildo paviršius nuo neutralaus iki rūgštinio yra būtinas atitinkamam katalizatoriaus gavimui ir ant jo sekančiai etileno polimerizacijai. Užpildo junginiai, turintys santykinai bazinius paviršius, t.y. ne neutralius iki bazinių, turi būti uždengti su rūgštine medžiaga, geriau rūgštiniu oksidu, būtent fosforo rūgšties oksidu, silicio oksidu, aliuminio ar rūgštiniu fosfatu, suteikiant tinkamą, nuo neutralaus iki rūgštinio, paviršių.

Dvi ar daugiau pradinės kompozicijos, besiskiriančios savybėmis, gali būti kartu sumaišytos kaip aprašyta JAV 4,187,210 18 skiltyje, 34-50 eilutėse, norint gauti naują

kompoziciją, turinčią tarpines savybes tarp šių abiejų kompozicijų. Taip pat gali būti sumaišyta daugybė priedų su UAMSPE/užpildo kompozicijomis, tai aprašyta JAV patente 4,187,210 18 skiltyje, 51 eilutė iki 19 skilties 20 eilutės, turint tikslą stabilizuoti prieš UV radiaciją, oksidaciją, biodegradaciją ir kitus.

Pradinių kompozicijų formavimo būdai yra aprašyti minėtuose patentuose, pavyzdžiui, JAV patente 4,187,210 19 skiltyje, 21 eilutė iki 21 skilties 5 eilutės. Pradinė kompozicija dažniausiai formuojama pirmiausia išliejant arba, kaip šiame išradime, sustiprinimo metu, tačiau sustiprintos kompozicijos gali būti sumaltos ir reformuotos, pavyzdžiui, naudojant miltelių suspaudimo techniką, su sąlyga, kad sudėtyje esantis polimeras šiame procese nebus perlydytas.

Sustiprinimas UAMSPE sudedamosios dalies susijęs su pervedimu, esant šilumai ir slėgiui, UAMSPE sudedamosios dalies pradinėje kompozicijoje į geresnę morfologiją, turinčią bimodalinį pasiskirstymą molekulės grandinės klostytų struktūrų ir charakterizuojamos DSC lydymosi temperatūra didesne, negu 143°C bei sumažėjimu minėtos lydymosi temperatūros po perlydymo mažiausiai 3°C. Sustiprinta kompozicija yra vienalytė, užpildą turinti šio išradimo kompozicija, kur polietileno sudedamoji dalis pervesta į minėtą geresnę morfologiją.

Šio išradimo kompozicijų lenkimo ir tamprumo moduliai yra žymiai didesni už sutartinių pradinių kompozicijų

modulius. Iš pavyzdžių matyti, kad sustiprintų kompozicijų lenkimo moduliai iki 332% didesni, o stiprumo moduliai 213% didesni, negu atitinkamų pradinių kompozicijų. Šie neįprastai dideli moduliai derinasi su labai priimtinais pailgėjimo ir pasipriešinimo poveikiui lygiais. Sustiprintos kompozicijos yra puikus ultraaukšto molekulinio svorio polietileno panaudojimas, būtent protezų dirbiniams ir ortopediniams sąnariams ir kaulą pakeičiančioms dalims. Taikant biomedicininiam tikslams, būtent kaulo pakeitimui, tinkami mineraliniai užpildo junginiai yra hidroksiapatitas, kalcio fosfatas ir kalcio fosfokarbonatas, junginiai, kurie yra pilnai suderinami su natūraliu kaulu. Kaip jau minėta, gali būti naudojami ir užpildo medžiagų mišiniai. Įjungimas kitų neorganinių medžiagų, būtent molio, silicio dioksido ar kalcio sulfato į biomedicininiam tikslams taikomas kompozicijas taip pat gali būti naudingas.

Yra kiti sustiprintų kompozicijų panaudojimo atvejai, tai pritaikymas krovinių nešiojime ir metalų pakeitimui formą turinčiuose gaminiuose, būtent liejimo formose, juostoms, cilindrinėms juostoms, skydams ir paneliams, kur mažas svoris ir elektros izoliacinės savybės yra suderintos su šių kompozicijų dideliu stiprumu ir kietumu, tai suteikia aiškius privalumus. Naudojant techniką, aprašytą anksčiau paminėtuose patentuose, iš sustiprintų šio išradimo kompozicijų gali būti pagaminti įvairių formų dirbiniai.

PAVYZDŽIAI

Šio išradimo pavyzdžiuose visos proporcijos ir procentai yra svoriniai, jeigu nenurodyta kitaip. Jei kitaip nenurodyta, triizobutilaliuminis yra dedamas kaip 0,95M tirpalas heptane. Būdingas polimero klampumas ir užpildo kiekis kompozicijose buvo nustatyti JAV patente 4,187,210 aprašytu būdu. Pavyzdžiuose fizikinės savybės yra nustatomos kaip aprašyta ASTM tyrime.

Savybė	Tyrimo specifikacijos
Stiprumo riba, maksimali (T)	ASTM D638-71A
Tamprumo modulis, pradinis	ASTM D638-71A
Lenkimo modulis	ASTM D790-71
Pailgėjimas iki nutrūkimo	ASTM D638-71A
Izod smūgio jėga	ASTM D256-72A
Stiprumo, pailgėjimo ir modulių tyrimuose buvo naudojami I tipo, V tipo ir 1708 tipo ASTM tyrimo metodo 638-72 bandomieji strypai ir tie strypai buvo paruošti be tepalinio fluideo sutinkamai su ASTM tyrimo būdu 638-44T. Kompozicijų polietileno komponentai, kuriems šiame išradime teikiama pirmenybė, yra ultraaukšto molekulinio svorio, jų molekuliniai svoriai yra didesni, negu apytikriai 400000, geriau mažiausiai apytikriai 1000000, dar geriau mažiausiai apytikriai 4000000, kaip apibrėžta lydymosi indeksu (ASTM D1238) beveik lygiu nuliui, ir sumažintas specifinis klampumas (SSK) didesnis negu 8, geriau 25-30. Priklausomybė	

SSK nuo būdingo klampumo ir molekulinio svorio yra kaip R. Chaing, analogiška aprašytai P.S. Francis et al., J. Polymer Science, 31, 453 (1958). Tokie polimerai turi labai aukštus būdingus klampumus ir yra pakankamai klampūs išlydytoje būsenoje, taigi šio išradimo kompozicijos apdorojimo sąlygomis nėra tokios.

Terminiai perėjimai, būtent lydymosi taškas, buvo išmatuoti su Du Pont 9900 modelio diferenciniu skenuojančiu kalorimetru (DSC) pagal B. Wunderlich, "Thermal Analysis", paskelbta Rensselaer Polytechnic Institute (1981). Akivaizdus bimodalinis molekulinės grandinės klosčių erdvinis pasiskirstymas nustatytas iš DSC terminio perėjimo duomenų (žiūr. pvz. 4 ir 7).

1 PAVYZDYS

A. Pradinės kompozicijos paruošimas.

Šiame pavyzdyje užpildu naudotas aliuminio oksido trihidratas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mineral products Co., Grade No. 431). Aliuminio oksidas džiovintas 160°C azoto atmosferoje apytikriai 48 h. Nufiltruota 0,5 galono deoksigeninto cikloheksano, pučiant azotą per Woelm rūgštinį aliuminio oksidą į pridėtą maišyklės indą. Į maišyklės indą sudėta 22,6 moliai triizobutilaliuminio tirpalo (1,6 M heptane) ir 9,86 ml tetraneofilcirkonio tirpalo (0,1 M toluole) ir palikta azoto atmosferoje 3 h. Po to azoto atmosferoje sudėta 1600 g išdžiovinto aliuminio oksido ir suspensija perkelta į maišomą azotu prapučiamą autoklavą, kuriame buvo

2,5 galono sauso deoksigeninto heksano. Maišant 500 aps/min greičiu, autoklavas kaitintas iki 60°C. Etilenas leistas ir polimerintas esant etileno slėgiui 1,3 MPa 20 min. Absorbuota 600 g etileno ir gauta 2025 g miltelių pavidalo kompozicijos. 1874 g šios kompozicijos praleista per 16-mesh sieta.

Pelenų analizės duomenimis produkte buvo 74,5% Al_2O_3 . $3\text{H}_2\text{O}$. Fizinių savybių nustatymui tiriami pavyzdžiai buvo suformuoti esant slėgiui, 160°C ir 21 MPa.

B. Sustiprinimas polietileno sudedamosios dalies.

14 g miltelių pavidalo kompozicijos paruoštos A dalyje sudėta į tvirtai surinktą presformą ir kaitinta 185°C, po to slėgis pakeltas iki 310 MPa. Pavyzdžiui leista pamažu atšalti iki 175°C, o po to greitai, palaikant pilną slėgį. Slėgis išjungtas pavyzdžiui atšalus iki aplinkos temperatūros. Susidarę 2 kvadratinų colių plokštelės supjaustytos į 1708 tipo strypus stiprumui tikrinti. Kiekvienu atveju skaičiuotas trijų bandymų vidurkis.

Lydymosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas:	148,1°C
Antras kaitinimas:	137,8°C

Stiprumo savybės	Produktas	Pradinė kompozicija
Stiprumo riba-gauta, psi	1804	1836
Stiprumo riba-maksimali, psi	2176	1982
Stiprumo riba-iki trūkimo, psi	2176	1973
Modulis, kpsi	926	849

125

Pailgėjimo išeiga, %	11,4	0,6
Pailgėjimas iki trūkimo, %	66,4	171
Izod smūgis, pėda-svaras/colis,		
žymė		6,3

2 PAVYZDYS

A. Pradinės kompozicijos paruošimas

Kupranugario baltumo kalcio karbonatas padengtas su rūgščia aliuminio oksido danga šekančiais: kalcio karbonatas CaCO_3 (250 svarų) suspenduotas 80 galonų vandens ir stipriai maišytas kol buvo sudėtas 5,3 kg $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tirpalas 9 galonuose vandens. Kieta medžiaga nucentrifuguota, chlorido jonų pašalinimui praplauta vandeniu, suspenduota vandenyje ir gauta 40-50% kietų dalelių skystos masės. Ta skysta masė purškiant išdžiovinta. Dalis dar džiovinta 180°C azoto atmosferoje 12 h.

Perduota 3,5 galono deoksigeninto cikloheksano leidžiant azotą per Woelm rūgštines aliuminio oksido grotas į maišymo indą. Į indą sudėta 40 mmolių triizobutil-aliuminio tirpalas (1,6 M heptane) ir 20 ml tetraneofil-cirkonio tirpalas (0,1 M toluole) ir palikta azoto atmosferoje 15 minučių. Po to į azotu barbatuojamą ir maišomą indą sudėta 1400 g sauso CaCO_3 azoto atmosferoje. Suspensija maišyta mažiausiai 15 minučių, po to įstumta į autoklavą azoto slėgio pagalba. Maišomas autoklavas kaitintas iki 50°C , po to įvestas etilenas ir polimerintas

esant 1 MPa etileno slėgiui 98 min. 760 g etileno buvo absorbuota ir 1760 g gauta miltelių pavidalo.

Pelenų analizės duomenimis produkte buvo 61,62% CaCO_3 . Fizinių savybių nustatymui tyrimo strypai buvo slėgio būdu suformuoti 160°C ir 3000 psi.

B. Sustiprinimas polietileno sudedamosios dalies

16 g miltelių pavidalo kompozicijos paruoštos A dalyje sudėta į tvirtai surinktą presformą ir kaitinta 185°C, po to slėgis pakeltas iki 310 MPa. Pavyzdžiui leista pamažu atšalti iki 175°C, o po to greitai, palaikant pilną slėgį. Slėgis išjungtas pavyzdžiui atšalus iki aplinkos temperatūros. Susidare 2 kvadratinų colių plokštelės supjaustytos į 1708 tipo strypus stiprumui tikrinti. Kiekvienu atveju skaičiuotas trijų bandymų vidurkis.

Lydomosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas:	145,6°C
Antras kaitinimas:	138,9°C

Stiprumo savybės	Produktas	Pradinė kompozicija
Stiprumo riba-gauta, psi	2230	2160
Stiprumo riba-maksimali, psi	2527	2939
Stiprumo riba-iki trūkimo, psi	2527	2937
Modulis, kpsi	697,5	511
Pailgėjimo išeiga, %	4,8	1,8
Pailgėjimas iki trūkimo, %	140,5	248
Izod smūgis, žymė, pėda-svaras/colis		10,2

3 PAVYZDYS

Pradinė kompozicija, turinti 65% CaCO_3 ir pagaminta 2 pavyzdyje aprašytu būdu, buvo karštai supresuota 160°C , atšaldyta iki kambario temperatūros ir perpjauta į du gabalus. Vienas gabalas buvo paskirtas fiziniams tyrimams be tolesnio apdorojimo (pradinė kompozicija). Kitas gabalas toliau apdorotas sustiprinti UAMSPE sudedamajai daliai tokiu būdu: gabalas įvilktas į teflono (firmos E.I. du Pont de Nemours and Company) plėvelę, hermetiškai uždarytas į teflon FEP maišelį ir patalpintas į didelio slėgio indą. Indas hermetiškai uždarytas ir kaitinta iki 220°C . Po to į indą pumpuotas vanduo, kol slėgis pasiekė 300 MPa. Temperatūra (217° iki 220°C) ir slėgis palaikyti 5 valandas. Pavyzdys atšaldytas per 6 valandas iki 181°C , po to iki 83°C per sekančias 2 valandas 20 min. Susidariusi plokštė padalinta į tiriamuosius strypus fizinių parametrų nustatymui. Kiekvienu atveju skaičiuotas dviejų tyrimų vidurkis.

Lydimosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas: $147,8^\circ\text{C}$

Antras kaitinimas: $136,4^\circ\text{C}$

Stiprumo savybės	Produktas	Pradinė kompozicija
Stiprumo riba-gauta, psi	2242,5	2087,5
Stiprumo riba-maksimali, psi	2263,5	
Stiprumo riba-iki trūkimo, psi	1499	3213
Modulis, kpsi	1340,5	628,5
Pailgėjimo išeiga, %	1,0	4,4

Pailgėjimas iki trūkimo, %	46	287
Lenkimo modulis, kpsi	1127	397,8
Izod smūgis, pėda-svaras/colis,	3,45	11,2
žymė		

4 PAVYZDYS

Pradinė kompozicija, turinti 58% kalcinuoto molio (Al-Sil-Ate W), paruošta 2 pavyzdyje aprašytu būdu, nesupresuota 160°C ir padalinta į dvi dalis. Viena dalis tirta tiesiogiai (pradinė kompozicija); kitai daliai atlikta stiprinimo procedūra analogiška aprašytai 3 pavyzdyje. Paruošti tyrimo strypai ir atlikti tyrimai, kiekvienu atveju nurodomas dviejų bandymų vidurkis.

Lydimosi endotermos (DSC); gautos dvi endotermos:

Pirma endoterma:

Pirmas kaitinimas:	144,8°C
Antras kaitinimas:	134,5°C

Antra endoterma:

Pirmas kaitinimas:	136,5°C
Antras kaitinimas:	134,5°C

Stiprumo savybės	Produktas	Pradinė kompozicija
Stiprumo riba-gauta, psi	3207,5	2734,5
Stiprumo riba-maksimali, psi	3207,5	2735,5
Stiprumo riba-iki trūkimo, psi	2828	2212
Modulis, kpsi	1225,5	869
Pailgėjimo išeiga, %	0,7	0,8

Pailgėjimas iki trūkimo, %	1,8	58,5
Lenkimo modulis, kpsi	763	229,8
Izod smūgis, pėda-svaras/colis,		
žymė	0,93	4,25

5 PAVYZDYS

Sustiprinta kalcio hidrofosfato/UAMSPE kompozicija

A. Kalcio hidrofosfato apdengimas titano oksidu

I 3 1 stiklo dervos katilą patalpintas stiklinis vamzdelis, siekiantis dugną, ir po to sluoksnis stiklo pluošto, padengto su 1 kg kalcio hidrofosfato. Paviršius padengtas su dar didesniu stiklo pluošto kiekiu. Per stiklinį vamzdelį leista azotas, tuo pat metu kaitinant indą iki 260°C. Kai mineralinės medžiagos buvo pilnai įkaitintos iki 260°C, su švirkštu ir adata įleistas $TiCl_4$ skystis į apatinį stiklo pluošto sluoksnį. Viso įleista penkis kartus po 10 mL $TiCl_4$ kas 30 min.

$TiCl_4$ distiliavosi per kalcio hidrofosfatą ir jį padengė apvalkalu, kuris, kaip manoma, yra titano oksichloridas. Praėjus 30 min. po paskutinės injekcijos, sistema buvo prapūsta, kad pasišalintų nesureagavęs $TiCl_4$. Šaltas produktas laikytas orui pralaidžiuose polietileno maišeliuose. Ti-Cl jungtys apvalkale buvo hidrolizuotos drėgnu oru, įeinančiu į maišelius. Vėliau kaitinant prie 325°C 2 stadijoje gautas titano oksido apvalkalas.

B. Paruošimas UAMSPE/mineralinės kompozicijos

Reakcijos mišinys paruoštas dedant į sausą, deguonies neturinčią 5 l kolbą, kurios dugne yra lopetėlės pavidalo maišyklė, 3 l sauso, deguonies-neturinčio cikloheksano, 200g TiO_2 -padengto kalcio hidrofosfato iš 1 stadijos, kuris buvo išdžiovinamas 325°C prapučiant azotą, ir 16 mmolių triizobutilaliuminio, energingai maišant ir palaikant azoto atmosferą. Susidariusi kalcio hidrofosfato dispersija pernešta slėgio pagalba į 1 galono sausą deguonies-neturinti autoklavą. Etilenas polimerintas esant 0,5-1 MPa etileno slėgiui, maišant 3,5 h $50-70^\circ\text{C}$. Vykstant polimerizacijai absorbuota 135 g etileno per 107 minutes, gauta 325 g miltelių pavidalo biraus produkto (pelenų 55,6%). Šio produkto plėvelė karštai supresuota 160°C buvo labai stipri ir kieta.

C. Sustiprinimas UAMSPE komponento

B dalyje paruošta kompozicijos plokštė 3 coliai x 5 coliai x 1/8 colio, suformuota 160°C ir 27,6 MPa, buvo padengta lakštu iš teflono TFE fluoroangliavandenilio plėvelės ir padėta ant plieninės atraminės plokštės plokštumo palaikymui, visa tai buvo įkapsuliuota į 1/8 colio storumo UAMSPE apvalkalą. Apvilktas pavyzdys patalpintas į slėgio indą, turintį 4 colių kiaurymę. Indas buvo hermetiškai uždarytas, vandens pagalba sudarytas slėgis ir kaitinta iki 220°C esant 10 MPa slėgiui. Po 2 h slėgis padidintas iki 300 MPa. Indui leista atvėsti per 3 h iki 185°C . Po 2 h prie 185°C indui leista lėtai aušti iki 175°C ,

toje temperatūroje laikyta 2 h, lėtai aušinta iki 150°C, po to greitai atšaldyta iki 80°C. Šaldant palaikytas slėgis 300 MPa. Po to plokštė išimta ir padalinta į tiriamuosius pavyzdžius. Rezultatai palyginantys pradines ir sustiprintas kompozicijas yra 2 lentelėje.

Teflono plėvelės panaudojimas nėra esminis, bet jei nenaudojama, būtina kruopščiai susmulkinti bet kokias prilipusias polietileno dangas.

DSC:

Pirmas kaitinimas:	147,3°C
Antras kaitinimas:	135,2°C

Stiprumo savybės	Produktas	Pradinė kompozicija
Stiprumo riba, psi		
išeiga	2371	3247
maksimali	2901	3873
iki trūkimo	2905	3871
Modulis, kpsi	673,0	425,3
Pailgėjimas %, iki trūkimo	128	167
Izod smūgis, pėda-svaras/colis,		
žymė	8,9	15,0

6 PAVYZDYS

Sustiprinta UAMSPE/rūgštiniu fosfatu-padengta

CaCO₃ kompozicija

A. Kompozicijos paruošimas

Fosforo rūgšties tirpalas (45 g 85 % fosforo rūgšties

200 ml vandens) sulašintas maišant į suspensiją 600 g "Gamma Sperse" 80 kalcio karbonato, pagaminto analogiškai kaip 27 pavyzdyje anksčiau minėto JAV patento 4,187,210. Suspensija nufiltruota, kieta medžiaga ant filtro praplauta vandeniu ir išdžiovinta. Kieta medžiaga toliau džiovinta 250°C 18 h 30 l/h azoto srovėje. Reakcijos mišinys paruoštas sudedant 70 g H_3PO_4 -padengto $CaCO_3$ į 600 ml sauso ir deguonies neturinčio cikloheksano, į azotu prapučiamą indą su maišykle, kuriame yra 4 mmol (0,8 g) triizobutilaliuminio ir 0,2 mmol tetrabenzilcirkonio 2 ml toluolo. Po maišymo mišinys perkeltas į sausą ir deguonies neturintį autoklavą. Polimerizacija vykdyta 50°C, esant 100 psi etileno, 9 min. Gautuose kompozicijos milteliuose pelenų analizės duomenimis buvo 61,6 % $CaCO_3$.

B. Sustiprinimas UAMSPE komponento

A dalyje gauta kompozicija (25 g) sudėta į tvirtai sumontuotą formą, kuri buvo kaitinama iki 180°C ir po to slėgis pakeltas iki 310 MPa 2 min., toliau sekė lėtas aušimas (apytikriai 15 min.) iki 160°C, vis palaikant slėgį. Kompozicija greitai atšaldyta iki kambario temperatūros ir išjungtas slėgis.

Pirmo kaitinimo metu stebėtos DSC lydymosi endotermos prie 146,2°C ir 138,8°C.

7 PAVYZDYS

Dvidešimt penki gramai mineralinės/UAMSPE kompozicijos, turinčios 70 % $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, pagamintos 1 pavyzdyje aprašytu

būdu, sudėta į formą, kaip 7 pavyzdyje, kaitinta iki 195°C ir slėgis buvo 310 MPa 2 min. Po to atšaldyta per 25 min. iki 160°C, palaikant slėgį. Tada kompozicija greitai atšaldyta iki kambario temperatūros ir atjungtas slėgis. UAMSPE komponento lydymosi taškas nustatytas DSC.

Lydymosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas: 147,0°C

Antras kaitinimas: 139,0°C

8 PAVYZDYS

Keturi g mineralinės/UAMSPE kompozicijos, turinčios 65,9 % mišinio: 95 % CaCO_3 ir 5 % TiO_2 , pagamintos kaip aprašyta JAV patento 4,187,210 45 pavyzdyje, kaitinta formoje iki 200°C 310 MPa 2 min., po to sekė atšaldymas/slėgis 7 pavyzdyje aprašyta tvarka.

Lydymosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas: 150,3°C

Antras kaitinimas: 136,5°C

9 PAVYZDYS

A. Pradinės kompozicijos paruošimas

Mišinys 20 g Englehard SatintoneTM-1 kalcinuoto molio (anksčiau džiovinto 17 h 150°C pučiant azotą), 500 ml sauso, deguonies neturinčio cikloheksano, 5 mmoliai triizobutilaliuminio ir 0,2 mmolio tetraneofilcirkonio maišyta esant 1,38 MPa etileno slėgiui 3 h 7 min.; per tą laiką susinaudojo 80 g etileno. UAMSPE polietileno/molio

kompozicijos produkte buvo 20 svorio % molio ir buvo išskirti minkšti, į miltelius panašūs rutuliukai.

B. Sustiprinimas polietileno komponento

A dalyje gautas miltelių pavidalo produktas su spaudimu formuotas 5 min. 170°C esant slėgiui 28 PMa. Plokštelės (3 coliai x 3 coliai x 1/8 colio) kiekviena atskirai hermetiškai uždarytos į aliuminio folija padengtus polietileno maišelius; surinkti maišeliai buvo hermetiškai uždaryti į kitą, aliuminio folija padengtą maišelį su nerūdijančio plieno plokšte, siekiant apsaugoti plokšteles nuo išlinkimo.

Pavyzdžiai sudėti į slėgio indą ir kaitinti iki 225°C. Inde pasiektas slėgis iki 300 MPa su vandeniu ir, palaikant slėgį, šaldyta iki 178°C 2 h, po to iki 98°C 6,5 h. Truputis vandens prasisunkė į maišelius, bet tai neturėjo matomo efekto sustiprintam produktui. Atšaldžius iki kambario temperatūros ir išjungus slėgį, pavyzdžiai pamerkti į koncentruotą druskos rūgštį aliuminio ištirpinimui; likęs maišelių polietilenas buvo lengvai pašalintas nuo sustiprintos UAMSPE kompozicijos pavyzdžių. Plokštelės supjaustytos į 1708 tipo strypus stiprumo išbandymui.

Lydimosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas:	143,8°C
Antras kaitinimas:	136,4°C

135

Stiprumo savybės	Produktas
Stiprumo jėga-gauta, psi	3056
Stiprumo jėga-maksimali, psi	5384
Stiprumo jėga-iki trūkimo, psi	5384
Pailgėjimo išeiga, %	7,0
Pailgėjimas iki trūkimo, %	94194
Izod smūgis, pėda-svaras/colis	16,3 nt
žymė	
nt = nenutrūksta	

10 PAVYZDYS

A. Pradinės kompozicijos paruošimas

Mišinys 20 g Englehard ASPTM 400 molio (anksčiau džiovinto 17 h 150°C pučiant azotą), 500 ml sauso, deguonies neturinčio cikloheksano, 5 mmoliai triizobutilaliuminio ir 0,2 molio tetraneofilcirkonio maišyta esant 1,38 MPa etileno slėgiui 60°C 12,5 h. Išskirta šimtas dvidešimt penki g baltų miltelių pavidalo UAMSPE polietileno/molio kompozicijos produkto, turinčio pagal svorį 16% molio.

B. Sustiprinimas polietileno komponento

A dalyje gauto produkto milteliai buvo su slėgiu suformuoti į plokšteles ir perkristalinti, esant kaitinimui ir slėgiui kaip aprašyta 9 pavyzdyje, B dalyje.

Lydimosi endoterma (DSC):

Pirmas kaitinimas:	145,8°C
Antras kaitinimas:	137,6°C

Stiprumo savybės	Produktas
Stiprumo riba-gauta, psi	3369
Stiprumo riba-maksimali, psi	3749
Stiprumo riba-iki trūkimo, psi	3748
Pailgėjimo išėiga, %	2,5
Pailgėjimas iki trūkimo, %	153
Izod smūgis, pėda-svaras/colis,	17,7 nt

žymė

nt = nenutrūksta

11 PAVYZDYS

UAMSPE ir molio kompozicija, paruošta kaip 9 pavyzdžio A dalyje, naudojant 8 g kalcinuoto molio ir sunaudojus 92 g etileno. Gauti balti milteliai, turintys 8 svorio % molio. Perkristalinius šios kompozicijos polietileno komponentą 9 pavyzdžio B dalyje aprašytu būdu susidaro sutvarkyta kompozicija, turinti maksimalią stiprumo ribą mažiausiai 3000 psi, pailgėjimą iki trūkimo mažiausiai 150%, tūsumo modulį mažiausiai 250 kpsi, Izod smūgio atsparumą mažiausiai 12 pėdų-svarui coliui žymės ir kai minėto polietileno komponento kristalinis lydymosi taškas yra didesnis, negu 143°C, sumažėjimas minėto lydymosi taško po perlydymo didesnis negu 3°C.

Reikia pripažinti, kad pateikti pavyzdžiai yra skirti iliustravimui, o ne susiaurinimui čia aprašomo išradimo. Be to, o tai suprantama specialistams, gali būti daugybė išradimo modifikacijų, išnagrinėtų ir apibrėžtų nenutolstant nuo išradimo idėjos ir apimties.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vienalytė kompozicija, kurioje yra (a) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį ultraaukšto molekulinio svorio linijinio polietileno, kurio molekulinis svoris yra mažiausiai apytikriai 400000, kristalinės būsenos lydymosi taškas didesnis negu 143°C, sumažėjimas minėto lydymosi taško perlydant yra mažiausiai 3°C ir kristalo morfologijoje yra bimodalinis pasiskirstymas molekulinės grandinės klosčių erdvinio išsidėstymo, atspindintis žymias populiacijas abiejų, "sulankstytų" ir ypač ištemptų molekulių grandinių ir (b) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį nors vieno užpildo junginio, kurio paviršius yra nuo neutralaus iki rūgštinio, minėtas polimeras supolimerintas ant minėto užpildo paviršiaus ir minėtoje kompozicijoje visai nėra polimero neturinčio užpildo ir užpildo neturinčio polimero.

2. Kompozicija pagal p.1, turinti mažiausiai 30% pagal svorį minėto užpildo.

3. Kompozicija pagal p. 1, kai sumažėjimas minėto lydymosi taško perlydant yra mažiausiai 6°C.

4. Kompozicija pagal p. 3, kai minėtas užpildo junginys yra neorganinis junginys, atrinktas iš junginių grupės, kurioje yra aliuminio hidroksidai, aliuminio dioksidai, vandenyje netirpūs silikatai, baziniai aliuminio natrio karbonatai, hidroksiapatitas ir kalcio fosfatai.

5. Kompozicija pagal p.1, kai sudedamosios dalies polietileno molekulinis svoris buvo mažiausiai 1000000.

6. Būdas pagaminti kompozicijai pagal p. 1, į kuri įeina:

a) suformavimas produkto iš kietos vienalytės sudarytos iš dalelių kompozicijos, kurioje yra (i) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį ultraaukšto molekulinio svorio polietileno, kurio molekulinis svoris mažiausiai 400000 ir (ii) apytikriai 0,5 iki 90% pagal svorį mažiausiai vieno gerai susmulkinto užpildo junginio, kurio paviršius yra nuo neutralaus iki rūgštaus ir turinčio sureagavusio ant minėto užpildo paviršiaus katalitinį aktyvų kiekį pereinamojo metalo junginio, o minėtas polietilenas supolimerintas ant minėto užpildo paviršiaus, minėta kompozicija visai neturi laisvo polimero neturinčio užpildo ir užpildo neturinčio polimero;

(b) kaitinimas minėto produkto inertinėje atmosferoje iki mažiausiai 180°C temperatūros, pakankamos išlydyti minėtą polietileną ir, šioje temperatūroje, suspaudimas minėto produkto esant, slėgiui mažiausiai 280 MPa, nors 2 minutes;

(c) sumažinimas temperatūros iki 175°C arba žemesnės, palaikant slėgį mažiausiai 280 MPa, o temperatūros sumažinimo greitis toks, kad temperatūros gradientų suformuotame produkte yra visai išvengta; ir,

(d) greitas atšaldymas iki temperatūros, žemesnės už 100°C, palaikant slėgį mažiausiai 280 MPa, tada sumažinant slėgį tokiu būdu, kad polietileno sudedamosios dalies perlydymo produkte būtų visai išvengta.

7. Būdas pagal p. 5, kai polietileno sudedamosios dalies kompozicijos stadijoje (a) molekulinis svoris buvo mažiausiai 1000000.

8. Būdas pagal p. 5, kai slėgis stadijose (b)-(d) yra mažiausiai 300 MPa.

9. Būdas pagal p. 5, kai kaitinimas stadijoje (b) užtrunka mažiausiai 0,5 valandos prieš slėgio panaudojimą.

10. Būdas pagal p. 5, kai slėgis naudojamas stadijose (b)-(d) pritaikant skystį.

11. Būdas pagal p. 9, kai skystis yra vanduo.