ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

259591
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 F 255/02
C 08 F 222/08

(22) Prihlásené 06 02 87
(21) (PV 780-87.J)

(40) Zverejnené **15 03 88**

(45) Vydané 15 03 89

(75)
Autor vynálezu CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA doc. ing. CSc., RATTAY VLADIMÍR ing., KIZLINK JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA, ONDÁŠ MIROSLAV ing., LIPTOVSKÝ JÁN

(54) Spôsob chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu

1

Riešenie sa týka spôsobu chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu. Jeho podstatou je, že sa k 100 hmot. dielom polypropylénu oxidovaného ozónom alebo vplyvom gama žiarenia v prítomnosti kyslíku pôsobí v inertnej atmosfére zmesou 77 až 154 hmot. dielov styrénu s maleínanhydridom, pričom monoméry sú v ekvimolárnom pomere v prostredí 155 až 610 hmot. dielov organických rozpúšťadiel počas 0,5 až 5 hodín pri teplote 60 až 80 °C. Modifikovaný polypropylén sa od ostatných zložiek polymerizačného systému oddelí filtrovaním zo zmesi s acetónom. Polypropylén modifikovaný kopolymérom polystyrén-maleínanhydrid možno použiť ako medzifázové činidlo pri príprave zmesí rôzne polárnych polymérov a plnív alebo ako funkčný polymér pre polyméranalogické reakcie, v ktorých by sa na tuhú fázu chemicky viazali prostredníctvom anhydridových skupín látky so špeciálnym účinkom.

2

Vynález sa týka spôsobu chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu očkovaním zmesou styrén-maleínanhydrid.

Pri doterajšom očkovaní izotaktického práškového polypropylénu sa v úlohe iniciátora polymerizácie styrénu s maleínanhydridom používali nízkomolekulové peroxidy, využívali sa techniky ionizačné, vplyvu UV žiarenia, mechanického namáhania, prípadne mechanicko-chemické metódy.

Efektívnosť očkovania bola pritom zväčša nízka, tvorba nenaviazaného polyméru vysoká a reakcia bola energeticky náročná. Zužitkovateľný homopolymér často obsahoval zvyšky iniciačného systému, najmä peroxidu. Doposiaľ sa nevyužívali k iniciácii očkovania izotaktického práškového polypropylénu uvedenou zmesou monomérov peroxidické centrá na jeho povrchu vzniklé oxidáciou ozónom alebo vplyvom gama žiarenia mimo polymerizačný systém.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu zmesou monomérov styrén-maleínanhydrid pri teplote 60 až 80 °C podstatou ktorého je, že na 100 hmot. dielov izotaktického práškového polypropylénu sa pôsobí ozónom a/alebo gama žiarením a k takto oxidovanému polypropylénu s obsahom $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ až $17{,}9 \cdot 10^{-2}$ hmot. % peroxidického kyslíka sa pridá 77 až 154 hmot. dielov maleínanhydridu, 77 až 154 hmot. dielov styrénu a 155 až 610 hmot. dielov rozpúšťadiel zo skupiny zahrňujúcej benzén, toluén, dioxán a etylacetát, pričom polymerizácia prebieha za miešania počas 0,5 až 5 hodín a očkovaný polypropylén sa od ostatných zložiek oddelí odfiltrovaním zo zmesi s acetónom.

Iniciátorom očkovania polypropylénu (PP) monomérmi (M) sú peroxidické centrá na povrchu oxidovaného polypropylénu, ktoré sa pri zvýšenej teplote rozkladajú homolyticky na radikály:

$$PP - OOH \longrightarrow PP - O^{\circ} + {}^{\circ}OH$$

Vzniklé radikály za prítomnosti monoméru spôsobujú tvorbu naviazaného a nenaviazaného polyméru.

$$PP{-}O^{\circ} + n(M) \longrightarrow PP{-}O{-}(M)_n$$

očkovaný polypropylén

$$^{\circ}OH + n(M) \longrightarrow OH{-}(M)_n$$

homopolymér

Očkovaný polypropylén sa nachádza v zmesi s nezmeneným polypropylénom.

Ak sa pri polymerizácii použije dvojice monomérov, môže vznikať naviazaný a nenaviazaný kopolymér. V prípade použitia styrénu s maleínanhydridom, vzhľadom na ich nízke hodnoty kopolymerizačných parametrov, vzniká alternujúci typ kopolyméru. Zväčša sa pri polymerizácii používa ekvimolárna zmes týchto monomérov. Polymerizácia sa robí v prostredí organického rozpúšťadla oboch monomérov, nenaviazaný kopolymér môže byť v ňom rozpustný (prípad použitia etylacetátu alebo dioxánu) alebo nerozpustný a vylučuje sa do heterogénnej fázy (benzén, toluén). Reakcia má exotermický charakter, preto je nutné udržiavať konštantnú teplotu reakcie a pracovať s možnosťou návratu destilujúceho rozpúšťadla.

Nepodarilo sa významne obmedziť tvorbu nenaviazaného kopolyméru bez toho, aby sa neznížila tvorba naviazaného kopolyméru. Pri optimalizácii procesu očkovania sa ukázalo, že z hľadiska účinnosti očkovania, kde sa berie do úvahy i paralelná tvorba nenaviazaného polyméru, je výhodné používať kratšie časy pri vyšších reakčných teplotách, pričom je významný pomer rozpúšťadla k ostatným zložkám systému.

Príznakom nevhodne voleného pomeru je tuhá finálna vzorka po polymerizácii, ktorá je obtiažne spracovateľná. Pri výbere rozpúšťadiel monomérov je výhodné používať benzén, toluén a iné látky, v ktorých sa nenaviazaný polymér nerozpúšťa.

Technika vytvárania peroxidických centier na povrchu práškového polypropylénu kyslíkom obohateným ozónom sa robí vo fluidnej vrstve; jej prevedenie mimo laboratórne podmienky je obtiažne. Vhodnejšia sa javí technika oxidácie pomocou gama žiarenia za prítomnosti kyslíka. Oxidácie za tepla prinášajú so sebou rozpad peroxidov a tvorbu celého radu sekundárnych produktov. Stanovenie hydroperoxidu oxidovaného polypropylénu sa robilo jodometrickou metódou.

Polypropylén očkovaný kopolymérom styrén-maleínanhydrid sa vyznačuje zvýšenou hydrofilnosťou. Môže slúžiť napríklad ako medzifázové činidlo pri miešaní polymérov a plnív rozdielnej polarity. Okrem toho reaktívne anhydridové skupiny na tuhom polymérnom nosiči možno využiť na polymér-analogické reakcie, ktorými sa môžu napríklad viazať látky so špeciálnym účinkom. Forma alternujúceho kopolyméru je pre posledný prípad výhodná, lebo vzájomná interakcia polárnych skupín kopolyméru je tu obmedzená.

V štandardných podmienkach možno pripraviť tuhú fázu polyméru s obsahom 1 až 2 móly anhydridových skupín v kilograme. Hĺbka naoxidovania základného polyméru pred polymerizáciou nemala by negatívne vplývať na kvalitu produktu, keďže pri tepelnom spracovaní práškového materiálu sa zvyškový peroxid rozpadá.

Zloženie polymerizačného systému za prítomnosti makromolekulového iniciátora je jednoduché a nenáročné na špeciálne che-

mikálie. Pritom so zavedením vynálezu nie sú spojené vo výrobnom sektore nákladné investície a nepožaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov pri príprave polymérov.

Spôsob chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch, pričom sa iba na tieto neobmedzuje.

Príklad 1

Do reakčnej nádoby opatrenej miešadlom a spätným chladičom sa v atmosfére dusíka dávkujú komponenty v tomto poradí: 100 hmot. dielov ozonizovaného izotaktického práškového polypropylénu s $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ hmot. percentami hydroperoxidu stanoviteľného s KJ v prostredí kyseliny octovej, 128 hmot. dielov práškového maleínanhydridu, 136 hmot. dielov čerstvo predestilovaného styrénu a 527 hmot. dielov benzénu. Obsah nádoby sa za miešania udržiava pri 80 °C. Po skončení reakcie sa obsah nádoby ochladí. Je výhodné oddeliť kvapalnú fázu benzénu a k hustému produktu pridať 1 000 hmot. dielov acetónu na odstránenie ostatných zložiek.

Tuhá fáza očkovaného polypropylénu po premytí acetónom sa suší pri izbovej teplote do konštantnej hmotnosti. Z prírastku hmotnosti vzorky polypropylénu po polymerizácii sa určí hmot. % z pôvodnej zmesi monomérov, ktoré sa naviazalo na polypropylén (% naviaz. ST-MA). Po 1 hodinovej reakcii bolo zloženie vytvoreného polyméru nasledovné: 14,3 % naviaz. ST-MA.

Ďalšie príklady č. 2 až 9 chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu zhrňuje tabuľka 1 pri zachovaní postupu v príklade 1.

Tabuľka 1

Príklady 2 až 9 pre 100 hmot. dielov oxidovaného izotaktického práškového polypropylénu

Príklad číslo	Polypropylén spôsob oxidácie	hydroperoxid. % hmot. x . 10^2	Maleín-anhydrid hmot. d.	Styrén hmot. d.	Rozpúšťadlo hmot. %	Teplota °C	Čas h	ST-MA naviaz. hmot. %
2.	ozonizácia	1,7	128	136	Benzén 527	80	1	7,7
3.		3,4	73	77	Benzén 264	60	1	11,9
4.			128	136	Toluén 610	80	1,5	13,9
5.*			128	136	Etylacetát 135	70	2	14,9
6.*			128	138	Dioxán o 155	70	2	9,8
7.	γ-žiarenie kyslík	12,8	128	136	Benzén 527	80	0,5	11,5
8.	γ-žiarenie vzduch	17,9	128	136	Benzén 527	80	0,5	16,5

* nenaviazaný kopolymér bol rozpustný v rozpúšťadle

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob chemickej modifikácie izotaktického práškového polypropylénu zmesou monomérov styrén-maleínanhydrid pri teplote 60 až 80 °C, vyznačujúci sa tým, že na 100 hmot. dielov izotaktického práškového polypropylénu sa pôsobí ozónom a/alebo gama žiarením v prítomnosti kyslíka a k takto oxidovanému polypropylénu s obsahom 1,7 . 10^{-2} hmot. % peroxidického kyslíka sa v inertnej atmosfére pridá 77 až 154 hmot. dielov maleínanhydridu, 77 až 154 hmot. dielov styrénu a 155 až 610 hmot. dielov rozpúšťadiel zo skupiny zahrňujúcej benzén, toluén, dioxán a etylacetát, pričom polymerizácia prebieha za miešania počas 0,5 až 5 hodín a očkovaný polypropylén sa od ostatných zložiek oddelí odfiltrovaním zo zmesi s acetónom.