



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

243 984

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 23 12 83
(21) PV 9861-83

(51) Int. CL⁴

C 08 F 110/06

(40) Zverejnené 17 09 85
(45) Vydané 01 07 88

(75)
Autor vynálezu

ŠPIRK EUGEN ing. CSc.; ŠPÁNIKOVÁ DANIELA ing.;
BENISKA JOZEF prof.ing. DrSc.; SMOLÁROVÁ ZUZANA, BRATISLAVA;
KAMENÁR ŠTEFAN ing.CSc., RĚCA; ROSNER PAVOL ing. CSc.;
TÓTH VOJTECH ing., BRATISLAVA

(54)

Sposob úpravy spracovateľských vlastností
polypropylénu

Vynález rieši úpravu spracovateľských vlastností polypropylénu pre výrobu vláken. Podstatou spôsobu úpravy spracovateľských vlastností polypropylénu termickou degradáciou v teplotnom intervale od 200 do 300 °C na stupeň indexu toku taveniny do 250 g/10 minút je že na degradáciu sa použije oxidovaný polypropylén alebo zmes oxidovaného polypropylénu s práškovým polypropylénom s obsahom hydroperoxidických skupín od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol. kg⁻¹ polypropylénu.

Vynález sa týka spôsobu úpravy spracovateľských vlastností polypropylénu degradáciou.

Vyrábané typy polypropylénu určené pre výrobu vlákien svojimi molekulovými charakteristikami nevyhovujú požiadavkám spracovateľa. Podľa typu výrobku, požadujú sa polypropylény s hodnotami indexu toku taveniny do 50 g/10 minút, pričom komerčne vyrábané typy majú hodnoty indexu toku taveniny do 11 g/10 minút.

Sú možné dve cesty úpravy molekulových charakteristík; počas syntézy polyméru vhodným nastavením polymerizačného systému a reakčných podmienok, resp. dodatočnou úpravou v procese spracovania hotového polyméru pomocou aktivátorov degradácie. Tento spôsob súčasne umožňuje výrazne zúžiť distribúciu molekulových hmotností spracovávaného polyméru.

V súčasnej dobe sa pre úpravu spracovateľských vlastností polypropylénu využíva druhý spôsob, pričom ako aktivátory degradácie sa používajú nízkomolekulové látky typu sírnych zlúčenín, nízkomolekulové organické a anorganické peroxidické zlúčeniny ako je napr. 2,5-dimetyl-2,5-ditercbutylperoxyhexán, dusíkaté zlúčeniny a C-C iniciátory.

Nevýhodami doteraz používaných spôsobov úpravy spracovateľských vlastností polypropylénu pomocou nízkomolekulových aktivátorov degradácie je náročné a nehomogénne dávkovanie prísad.

dy do polypropylénu, znečisťovanie polypropylénu degradantom, resp. jeho rozkladnými produktami, ktoré môžu nepriaznivo sfarbovať polymér, uvoľňovanie dráždivých a toxických plynov počas spracovania; okrem toho všetky komerčne používané degradanty sú náročné na devízové prostriedky.

Uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom úpravy spracovateľských vlastností polypropylénu termickou degradáciou v teplotnom intervale od 200 do 300 °C na stupeň ondexu toku taveniny do 250 g/10 minút ktorého podstatou je že k degradácii sa použije oxidovaný polypropylén s obsahom hydroperoxidických skupín od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol.kg⁻¹ polypropylénu a/alebo zmes oxidovaného polypropylénu s práškovým polypropylénom s výslednou koncentráciou hydroperoxidických skupín od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.kg⁻¹ polypropylénu.

Príklad 1

Polypropylén s obsahom hydroperoxidických skupín $2,37 \cdot 10^{-3}$ mol/kg polypropylénu sa pripravil oxidáciou práškového polypropylénu v kyslíku obohatenom ozónom. Oxidácia sa uskutočnila pri laboratórnej teplote vo zvislej sklenej trubici fluidným spôsobom pri prietoku ozónu 2 100 mg/hod. počas 30 minút. Zmesi oxidovaného polypropylénu s práškovým polypropylénom so sumárnou koncentráciou hydroperoxidov $0,7 \cdot 10^{-3}$ a $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/kg polypropylénu sa pripravili mechanickým zmiešaním práškov. Obsah hydroperoxidických skupín sa v pripravených vzorkách stanovil jodometrickou titráciou za studena.

Takto pripravené vzorky oxidovaného polypropylénu sa spracovali na laboratórnom jednozávitovkovom vytlačovacom stroji pri troch tepelných režimoch :

- a) 200/240/250 °C
- b) 200/250/260 °C
- c) 200/260/270 °C

Prvé číslo udáva teplotu v zóne pod násypkou, druhé v zóne po vytlačovacu hlavu a tretie udáva teplotu na hlave závitovky. Parametre závitovky sú : $D = 25 \text{ mm}$, $L = 20 D$, $n = 35 \text{ ot/minút}$. Spracované vzorky sa vytlačili zo zariadenia vo forme struny, ktorá sa zgranulovala a z granulátu sa zmeral index toku taveniny za štandardných podmienok (ČSN 64 0861) na výtlačnom plastomeri VP-05. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1. Pre porovnanie sú uvedené aj hodnoty pre spracovaný pôvodný neoxidovaný polypropylén, ktorý mal hodnotu indexu toku taveniny pre-d spracovaním 3,42 g/10 minút.

Tabuľka 1

koncentrácia polymérnych hydroperoxidov, mol/kg polypropylénu	index toku taveniny, g/10 minút pre tepelné režimy		
	a	b	c
práškový polypropylén	7,50	8,86	10,05
$0,7 \cdot 10^{-3}$	18,99	21,56	28,77
$1,4 \cdot 10^{-2}$	41,96	53,76	66,44
$2,37 \cdot 10^{-3}$	106,72	138,37	188,29

Príklad 2

Oxidovaný polypropylén s obsahom hydroperoxidických skupín a zmesi oxidovaného polypropylénu s práškovým polypropylénom sa pripravuje tak isto ako v príklade 1. Pred spracovaním sa

vzorky naimpregnovali roztokom 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu v acetóne tak, aby po odparení rozpúšťadla bola koncentrácia antioxidantu vo vzorkách 0,2 % hmotnostné.

Takto pripravené vzorky oxidovaného polypropylénu s prídavkom antioxidantu sa spracovali za rovnakých podmienok ako v príklade 1. Hodnoty nameraných indexov toku taveniny po spracovaní sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

koncentrácia polymérnych hydroperoxidov, mol/kg polypropylénu	index toku taveniny, g/10 minút pre tepelné režimy		
	a	b	c
práškový polypropylén	4,38	5,39	7,02
0,7.10 ⁻³	8,49	9,91	11,92
1,4.10 ⁻³	17,87	25,14	31,33
2,37.10 ⁻³	53,30	72,60	94,50

Príklad 3

Vzorky oxidovaného polypropylénu a oxidovaného polypropylénu s prídavkom antioxidantu pripravené tak ako v príklade 1 a 2 sa termicky namáhali za statických podmienok v komore výtlačného plastomera pri 280 °C a dobe zádrže 15 minút. Prášková vzorka sa nasypala do tavnej komory plastifikačného valca a uzavrela sa piestom. Tryska sa upchala drôtom. Po uplynutí 15 minút sa vzorka výtlačila vo forme struny, ktorá sa zgranulovala a z granulátu sa zmeral index toku taveniny za štandardných podmienok.

Výsledky skúšky sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

243 984

koncentrácia hydroperoxidov, mol/kg polypropylénu	index toku taveniny, g/10 minút	
	bez antioxidantu	koncentrácia antioxidantu 0,2 % hmotnost.
práškový polypropylén	38,15	9,06
0,7.10 ⁻³	69,50	13,76
1,4.10 ⁻³	136,64	40,87
2,37.10 ⁻³	267,84	100,58

Porovnávací príklad

Všetky skúšky popísané v príkladoch 1 až 3 sa robili za rovnakých podmienok pre polypropylén obsahujúci porovnávací nízkomolekulový peroxid 2,5-dimetyl-2,5-ditercbutylperoxyhexán, komerčne používaný na úpravu spracovateľských vlastností polypropylénu. Pri všetkých skúškach bola účinnosť nízkomolekulového peroxidu z hľadiska dosahovaných hodnôt indexu toku taveniny nižšia o 5 až 65 % ako účinnosť polymérnych hydroperoxidov za rovnakých spracovateľských podmienok.

Takto upravený polypropylén možno použiť pre potreby plastikárskeho a vláknaárskeho priemyslu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

243 984

1 Spôsob úpravy spracovateľských vlastností polypropylénu termickou degradáciou v teplotnom intervale od 200 do 300 °C do hodnoty indexu toku taveniny 250 g/10 minút vyznačujúci sa tým, že k degradácii sa použije oxidovaný polypropylén s obsahom hydroperoxidických skupín od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.kg⁻¹ polypropylénu a/alebo zmes oxidovaného polypropylénu s práškovým polypropylénom s celkovým obsahom hydroperoxidických skupín v zmesi od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.kg⁻¹ polypropylénu.