

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

107448

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.07.78 (P. 208548)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.². C08L 23/06
C08K 5/18

Int. Cl.³. C08L 23/06
C08K 5/18

Twórcy wynalazku: Janusz Kyzioł, Halina Michalik, Maria Nowakowska

Uprawniony z patentu : Wyższa Szkoła Pedagogiczna
im. Powstańców Śląskich, Opole (Polska)

Sposób stabilizowania polietylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania polietylenu.

Wprowadzenie do masy polietylenu niewielkich ilości pewnych substancji eliminuje szkodliwy wpływ warunków eksploatacyjnych i podwyższa odporność polietylenu na działanie szkodliwych czynników fizykochemicznych. Polietylen pod wpływem tlenu powietrza ulega stopniowej degradacji wskutek łańcuchowej reakcji powodującej stopniowe rozrywanie i sieciowanie makrocząsteczek polimeru. W efekcie obserwuje się niekorzystne zmiany mechanicznych i elektroizolacyjnych własności tworzywa. Zmiany te zachodzą szczególnie pod wpływem podwyższonej temperatury, działania pola elektrycznego o wysokim natężeniu oraz promieniowania ultrafioletowego. Kontakt polimeru z ozonem oraz jonami metali ciężkich dodatkowo przyspiesza proces degradacji.

Działanie stabilizatorów polega na eliminowaniu niekorzystnego wpływu wymienionych czynników fizykochemicznych na polimer, bądź to przez rozkład wolnych rodników, odpowiedzialnych za propagację łańcucha reakcji, bądź to przez niedopuszczenie do utworzenia rodników inicjujących reakcję łańcuchową. Do pierwszej kategorii zalicza się substancje zdolne do tworzenia stabilnych wolnych rodników oraz substancje mające zdolność redukowania nadtlenków. Kategoria druga obejmuje związki chemiczne, które absorbują i rozpraszają energię promieniowania ultrafioletowego oraz związki chelatujące, które dezaktywują jony metali ciężkich zdolne zainicjować proces autooksydacji polimeru. Po przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że pochodne 9-aminokarbazolu wywierają silnie zaznaczone działanie stabilizujące na polietylen.

Istota sposobu polega na tym, że jako stabilizator zastosowano pochodne 9-aminokarbazolu o strukturze opisanej wzorami ogólnymi 1 lub 2. We wzorze 1 R_1 oznacza wodór, alkil lub aryl, natomiast R_2 oznacza aryl lub ortohydroksaryl. Symbole R_1 , R_2 we wzorze 2 oznaczają alkil lub aryl, a liczba grup metylenowych oznaczona „n” może przyjmować wartości 0, 1, 2.

Pochodne 9-aminokarbazolu otrzymano poddając kondensacji 9-aminokarbazol ze związkami karbonyłowymi, a następnie redukując otrzymane w ten sposób dwufenylenohydrazony. Reakcję syntezy dwufenylenohyd-

razonów aromatycznych aldehydów prowadzono ogrzewając substraty w roztworze eterowym wobec katalitycznych ilości fluorku boru. Kondensacje 9-aminokarbazolu z aromatycznymi ketonami i dwuketonami wymagają użycia kwasu octowego w charakterze rozpuszczalnika.

W przypadku alifatycznych ketonów i dwuketonów reakcję prowadzono w nadmiarze związku karbonylowego. Uwodornienie wiązania azometinowego prowadzono przy użyciu borowodorku litu lub glinowodorku litu w roztworze eterowym, albo też stosując borowodorek sodu lub potasu w środowisku absolutnego etanolu. Tak otrzymane stabilizatory wprowadzano do polietylenu w trójetapowym procesie przy czym jego zawartość w końcowym produkcie wynosiła od 0,05% wag. do 0,50% wag., najkorzystniej od 0,1% wag. do 0,4% wagowych.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d I. Zastosowania stabilizatora o wzorze ogólnym 2 ($R_1 = R_2 = \text{fenyl}$, $n = 0$).

W ogrzewanym parą mieszalniku zaopatrzonym w mieszadło ramowe umieszczono 1 cz.wag. poliizobutylen i 1 cz. wag. N-(9-karbazolilo)-1,2-dwufenyloetanolaminy. Ogrzano do stopienia, mieszano około godziny, po czym ochłodzono. Zestalony koncentrat stabilizatora wprowadzano do intensywnego mieszalnika wraz z 19 cz.wag. surowego polietylenu. Masę homogenizowano 8 minut i poddano granulacji. Tak otrzymaną przedmieszkę ponownie homogenizowano w intensywnym mieszalniku z 980 cz.wag. surowego polietylenu. Otrzymano około 1000 cz.wag. granulowanego polietylenu zawierającego 0,1% wag. stabilizatora, który wytłoczono formując folię o grubości 0,07 mm.

P r z y k ł a d II. Zastosowania stabilizatora o wzorze ogólnym 1 ($R_1 = \text{wodór}$, $R_2 = \text{hydroksyfenyl}$).

W sposób analogiczny jak w przykładzie pierwszym otrzymano granulowany polietylen zawierający 0,20% wag. 9-[N-(2-hydroksybenzylo)-amino]-karbazolu w charakterze stabilizatora.

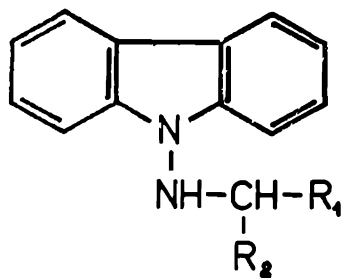
W celu zbadania odporności stabilizowanego polietylenu na działanie światła słonecznego i powietrza przeprowadzono próby przyspieszonego starzenia folii polietylenowej w aparacie symulującym działanie warunków atmosferycznych. Folie otrzymane w sposób opisany w przykładzie I poddawano napromieniowaniu lampą łukową w temperaturze 60°C przy stałej cyrkulacji nasyconego parą wodną powietrza przez 40 godzin. Przez cały czas trwania testu folia z polietylenu stabilizowanego zachowuje swoje początkowe własności mechaniczne. Ulega zerwaniu przy naprężeniu 120 kG/cm² z wydłużeniem względnym 90–140%. Polietylen niestabilizowany już po 6 godzinach przyspieszonego starzenia w tych warunkach staje się kruchy i łamliwy w stopniu uniemożliwiającym pomiar naprężenia zrywającego.

Granulowany polietylen otrzymany jak w przykładzie II; poddano przyspieszonemu starzeniu na dwuwalcarce laboratoryjnej w temperaturze 170°C. Z pobieranych co godzinę próbek prasowano płytki o grubości 2 mm, które poddano zrywaniu. Test przerywano gdy wskaźnik płynięcia pobranej próbki spadał do wartości zerowej. Polietylen stabilizowany po 8 godzinach włączania charakteryzował się naprężeniem zrywającym 157 kG/cm² przy elongacji 510%, przestawał zupełnie płynąć po 10 godzinach trwania testu. Surowy niestabilizowany polietylen podany starzeniu w tych warunkach przestaje płynąć po dwóch godzinach, jego naprężenie zrywające wynosi wówczas 108 kG/cm² przy elongacji 160%. Wyniki przeprowadzonych prób wykazały wysoką efektywność testowanych stabilizatorów, które skutecznie zabezpieczają polietylen przed degradacją w drastycznych warunkach.

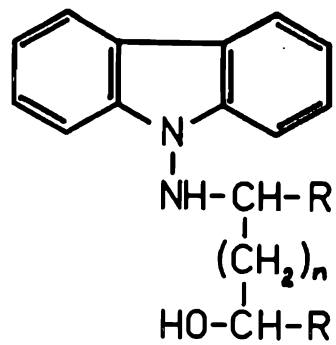
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania polietylenu polegający na wprowadzeniu stabilizatorów, z n a m i e n n y t y m, że jako stabilizator zastosowano pochodne 9-aminokarbazolu o strukturze opisanej wzorem ogólnym 1, w którym R_1 oznacza wodór, alkil, aryl, natomiast R_2 oznacza aryl, 2-hydroksyaryl albo opisany wzorem ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 oznacza alkil, aryl, a n wynosi 0,1 lub 2, a stabilizator wprowadzony jest w trójetapowym procesie, przy czym jego zawartość w końcowym produkcie wynosi od 0,05% wag. do 0,50% wag, najkorzystniej od 0,1% wag. do 0,4% wag.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stabilizator mieszany jest z poliizobutylenem, tak otrzymany koncentrat stabilizatora poddawany jest homogenizacji w intensywnym mieszalniku z polietylenu tworząc przedmieszkę zawierającą od 5% wag. do 20% wag. stabilizatora, którą ponownie homogenizuje się w mikserze otrzymując polietylen stabilizowany.



wzór 1



wzór 2