



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227840

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 08 82
(21) (PV 5808-82)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 255/02//
C 08 F 220/02

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

NĚMEČEK JAROSLAV ing., ROUSÍNOV, VESELÝ KAREL prof. RNDr. Dr.Sc.,
BRNO, KRIVÁNEK JOSEF RNDr. CSc., BRNO, MOŠNA PAVEL RNDr. CSc.,
BRNO

(54) Způsob modifikace polypropylenu

1

Vynález se týká výroby směsných polymerů polypropylenu s kyselinou akrylovou, kyselinou metakrylovou a jejich deriváty použitelných jako přísady pro zlepšení vlastností polyolefinů, například pro zlepšení adheze polyolefinů na polárních površích (kovů, skla, silikátů, dřeva) pro zvýšení hydrofilnosti a povrchové barvitelnosti výrobků z polyolefinů.

Polypropylen zaujímá významné postavení mezi organickými polymery vzhledem k jeho dostupné surovinové základně, dobrým mechanickým vlastnostem a snadné termoplastické zpracovatelnosti. Nevýhodou polypropylenu je jeho nepolární charakter, který se projevuje ve špatné adhezi k jiným materiálům, ve špatné povrchové barvitelnosti i v hydrofobnosti. Proto byly zkoušeny různé způsoby, jak do polypropylenu zabudovat polární funkční skupiny, a tak vytvořit kopolymery, u nichž jsou výše uvedené nevýhody odstraněny.

Přímá kopolymerace polárních monomerů s propylenem není při použití Ziegler-Nattových katalyzátorů technicky realizovatelná, protože tyto polární monomery působí jako inhibitory respektive katalytické jedy.

Radiační roubování je investičně náročné a použitelné jen pro vybrané tenkostěnné výrobky (vlákna, fólie).

Provozně jednoduchým procesem je roubování v tavenině, které se zpravidla provádí tak, že polypropylen se smísí s polárním monomerem (kyselinou /meth/akrylovou a jejich deriváty) a dalšími přísadami (dalším monomerem a iniciátorem), radikálové roubování proběhne při průchodu extruderem (viz například JA 73 56 739 nebo JA 74 30 688). Při provádění tohoto postupu se však ukázalo, že vznikající polymer není dostatečně homogenní a že dochází k nežádoucím paralelním degradačním reakcím.

227840

Výše uvedené nedostatky částečně odstraňují procesy modifikace prováděné ve vodní suspenzi, u kterých v první fázi proběhne impregnace polypropylenu směsí styrenu a kyseliny akrylové (JA 77 89 155) nebo je použito roztoku kyseliny akrylové v aromatickém uhlovodíku (například toluenu) nebo chlorovaném uhlovodíku s bodem varu nad 110 °C, přičemž po impregnaci polypropylenu ve vodné suspenzi se tato suspenze zahřeje na vyšší teplotu (například 90 až 100 °C) a kyselina akrylová zpolymeruje. Nedostatkem popsaných postupů ve vodní suspenzi je technologicky i energeticky nákladné oddělování použitého výševroucího rozpouštědla od vodné fáze.

Předmětem vynálezu je způsob modifikace polypropylenu a jeho semikrystalických kopolymerů radikálových reakcí a rozpouštědel, při kterém se práškový polyolefin před vlastní modifikací vyvolanou tepelným rozkladem iniciátorů impregnuje v sypkém stavu roztokem derivátu kyseliny akrylové nebo metakrylové a iniciátoru radikálových reakcí, který má poločas rozpadu při 40 °C větší než 20 hodin a při 100 °C menší než 30 minut, v halogenovaném uhlovodíku, který je definován teplotou varu nižší než 90 °C.

Při zachování dobrých sypných vlastností je možno k impregnaci použít na 100 hmotnostních dílů práškového polypropylenu maximálně 100 hmotnostních dílů roztoku obsahujícího nízkovroucí chlorované rozpouštědlo, polární monomer (kyselina /meth/akrylová a její deriváty) a radikálový iniciátor. Impregnaci práškového polypropylenu je možno provádět v libovolné nádobě, například v mísiči Nauta.

Poměr nízkovroucího halogenovaného uhlovodíkového rozpouštědla k polárnímu monomeru je určen afinitou tohoto roztoku k práškovému polypropylenu. Například v případě chloroformu a kyseliny akrylové je výhodné použít směs obsahující obě složky v objemovém poměru 1:1.

Pro výběr iniciátoru jsou rozhodující tato kritéria:

Při skladování roztoku a při impregnaci polypropylenu nesmí docházet k předčasné polymeraci. Polymerace musí proběhnout v co nejkratším čase při teplotě, která je nižší než je teplota měknutí, respektive slepování částic polypropylenu (to je pod cca 140 °C) a která je současně nižší, než teplota varu použitého monomeru. Jejich příklady uvádí tabulka:

Polární monomer	Teplota varu (°C)
Kyselina akrylová	141
Metyl-akrylát	85
Etyl-akrylát	101
-propyl-akrylát	123
Akrylonitril	78
Kyselina metakrylová	160
Metyl-metakrylát	101
Etyl-metakrylát	118
Metakrylonitril	90

Uvedeným kritériím vyhovuje řada známých iniciátorů radikálových reakcí, jejichž příklady uvádí tabulka:

Iniciátor	Poločas rozpadu při teplotě				Aktivační energie (kJ.mol ⁻¹)
	40 °C (h)	100 °C (min)	115 °C (min)	130 °C (s)	
Dibenzoylperoxid	823	24	5,2	74,4	124
t-Bu-hexonát	823	24	5,2	74,4	124
Diacetylperoxid	800	10,4	1,9	23,7	136
Azobisisobutyronitril	568	5,2	0,9	10,2	142
Dipropionylperoxid	589	3,0	0,4	3,2	178
Dilauroylperoxid	257	5,2	1,0	14,1	129
t-Bu-peroxy-pivalát	149	1,5	0,2	1,6	169
Di- <i>i</i> -propyl-peroxy-dikarbonát	20	1,1	0,3	3,9	114
Diisobutylperoxid	3,9	0,4	0,1	2,1	105

Z tabulky je zřejmé, že pro výševroucí monomery (kyselina akrylová a methakrylová) podmínkám vynálezu plně vyhovuje prvních sedm výše uvedených iniciátorů, přičemž teplota impregnace může být zvolena až do 40 nebo 50 °C. U níževroucích monomerů je třeba provádět impregnaci při nižších teplotách a použít iniciátory, které zajistí provedení polymerace při teplotě pod bodem varu daného monomeru.

Sušení impregnovaného práškového polypropylenu je spojeno s částečnou nebo úplnou polymerací polárního monomeru a je prováděno bez přítomnosti vody ve fluidním loži při teplotách nad bodem varu použitého rozpouštědla. I částečná polymerace zajišťuje homogenní rozptýlení polárního polymeru v mezilamelární fázi semikrystalického polypropylenu, protože zvýšení viskozity této fáze je zabráněno její difuzi zpět na povrch.

V případě, že proces je veden tak, že po odstranění nízkovroucího rozpouštědla nedojde k úplné polymeraci, je možno polymeraci dokončit při následujícím tavení v extruderu. Přitom není podstatné, zda vzniklý polymer je v polypropylenu vázán jen fyzikálně nebo zda je chemicky naroubován, důležité je, aby použitý iniciátor byl využit k iniciaci polymerace přidaného polárního monomeru. Jestliže se převážná část iniciátoru rozpadá teprve při vyšších teplotách v tavenině polypropylenu, dochází k nežádoucí degradaci polypropylenového řetězce.

Směsné polymery připravené podle tohoto vynálezu mají velmi široké možnosti použití, například:

Po smísení s nemodifikovaným polypropylenem v takovém poměru, aby vzniklá směs obsahovala asi 2 hmotnostní % kyseliny akrylové bylo dosaženo velmi dobré adheze této směsi na hliníku. To umožňuje podstatně rozšířit aplikační možnosti polyolefinů při kombinaci s kovy, jak pro obalové materiály, tak pro konstrukční aplikace.

Významnou aplikací je přísada takto připraveného směsného polymeru do kompozitního materiálu obsahujícího vedle polypropylenu jako plnivo krátká skleněná vlákna nebo minerální plniva. Dochází k výraznému zvýšení pevnosti bez zhoršení houževnatosti.

Jinou významnou aplikační oblastí je použití jako přísady do polypropylenových vláken, která tak dosahují možnosti povrchové barvitelnosti i zlepšení hygienických vlastností, což umožňuje rozšířit jejich použití v textilním průmyslu.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nevymezují ani neomezuji. Díly a procenta uváděná v příkladech jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

K 6 000 g práškového polypropylenu (index toku = 4 g/10 min, měřeno dle ČSN 640 861, podmínka 12) byl ve fluidním mísiči obsahu 20 litrů při 1 500 otáčkách za minutu a při teplotě 25 °C během 5 minut přikapán roztok obsahující 450 g chloroformu, 300 g kyseliny akrylové a 6 g dibenzoylperoxidu. Mísič byl za stálého míchání zahříván na teplotu 100 °C po dobu 10 minut. Byl získán práškový směsný polymer, který byl po přísadě 0,1 % antioxidantu vytlačován na jednošnekovém vytlačovacím stroji při otáčkách 50 min⁻¹ a teplotách pásem 190, 220 a 200 °C. Výsledný materiál byl bezbarvý, hladký a bez bublin. Extrakcí směsí chloroform-etylalkohol-hexan v objemovém poměru 1:1:4 nebyla zjištěna přítomnost volné kyseliny akrylové.

Ve srovnávacím pokusu byl použit roztok 6 g dibenzoylperoxidu v 300 g kyseliny akrylové. Po zamíchání byl získán vlhký lepidlý produkt s velmi špatnými vlastnostmi. Materiál vyrobený z takto impregnovaného polypropylenového prášku byl nahnědlý, velmi silně zpěněný.

V dalším srovnávacím pokusu byl namísto dibenzoylperoxidu použit 2,5-dimetyl-2,5-diterc.butyl-peroxy-hexan, jehož poločas rozpadu činí při 140 °C 45 minut. Po vysušení chloroformu a vytlačování na jednošnekovém vytlačovacím stroji byl získán nahnědlý a silně napěněný produkt.

P ř í k l a d 2

K 6 000 g práškového kopolymeru propylen-etylen obsahujícího 3 % etylenu (index toku 5,0) byl ve fluidním mísiči obsahu 20 litrů při teplotě 20 °C postupně přidán roztok následujícího složení: 1 250 g, 1,1,2 trifluor-1,2,2 trichlormetanu (freonu 113, b.v. 48 °C), 1 250 g metyl-metakrylátu a 3 g t-butylperoxypivalátu.

Prášek pak byl po 10 minutách míchání ve stejném mísiči za stálého míchání pomocí duplikátoru zahřát na 90 °C a při této teplotě udržován po dobu 15 minut za mírného pro-fukování dusíkem.

Byl získán bezbarvý směsný polymer ve formě sypkého prášku, který neobsahoval volný monomerní methylnmethakrylát. Po vylisování tohoto prášku při teplotě 230 °C získána transparentní destička homogenního vzhledu.

P ř í k l a d 3

Fluidní mísič obsahu 20 litrů byl naplněn 6 000 g práškového polypropylenu (index toku 4 g/10 min), do kterého byl během 5 minut při teplotě 20 °C přikapán roztok obsahující 600 g dichlormethanu, 600 g akrylonitrilu a 1,2 g diisopropylperoxydikarbonátu. Tento roztok byl předtím skladován při teplotě 0 °C.

Po 10 minutách byl mísič za stálého míchání zahřát pomocí vnějšího pláště na teplotu 70 °C, která byla udržována po dobu 2 hodin.

Byl získán bezbarvý směsný polymer ve formě sypkého prášku, který neobsahoval nezreagovaný monomerní akrylonitril.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob modifikace polypropylenu a jeho semikrystalických kopolymerů deriváty kyseliny akrylové a methakrylové v přítomnosti iniciátorů radikálových reakcí a rozpouštědel vyznačený tím, že práškový polyolefin se před vlastní modifikací vyvolanou tepelným rozkladem iniciátorů impregnuje v sypkém stavu roztokem derivátu kyseliny akrylové nebo methakrylové a iniciátoru radikálových reakcí, který má poločas rozpadu při 40 °C větší než 20 hodin a při 100 °C menší než 30 minut, v halogenovaném uhlovodíku, který je definován teplotou varu nižší než 90 °C.