



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

211871

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 8/46,
C 08 F 10/06

(22) Prihlásené 14 03 80

(21) (PV 1801-80)

(40) Zverejnené 31 07 81

(45) Vydané 16 05 83

[75]

Autor vynálezu

BORSIG EBERHARD ing. CSc., SLÁMA PETER RNDr., ROMANOV ANDREJ ing.
DrSc., MAŇÁSEK ZDENĚK ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob chemickej modifikácie izotaktického polypropylénu maleinanhydridom

Vynález rieši spôsob účinnej modifikácie izotaktického polypropylénu maleinanhydridom. Praktickým účelom vynálezu je zvýšenie adhézných vlastností ako aj umožnenie niektorých povrchových úprav tvarovaných a plošných a textilných výrobkov polypropylénu.

Doterajšie spôsoby modifikácie izotaktického polypropylénu maleinanhydridom, resp. jeho zmesou s iným monomerom sú založené na fotochemickom rozpade peroxidov, pri ktorom sa iniciuje reakcia medzi izotaktickým polypropylénom a maleinanhydridom. Reakcia sa uskutočňuje v tavenine (najčastejšie v rozmedzí teplôt 180 až 220 °C) alebo v roztoku pri teplotách bodu varu vysokovrúciach rozpúšťadiel (napríklad xylénu, izooktánu). V prípade očkovaní v tavenine sa ako iniciátor reakcie najčastejšie používa diterciálny butylperoxid, v roztoku dikumylperoxid a dibenzolperoxid.

Účinnosť očkovaní polypropylénu maleinanhydridom v roztoku je pomerne nízka. Podľa údajov z patentovej literatúry sa na izotaktický polypropylén naviaže okolo 1 hmotnostného percenta maleinanhydridu. Napr. pri očkovaní v roztoku xylénu (10% roztok) pri 120 °C a použití benzolperoxidu ako iniciátora sa naočkovalo na polypropylén 0,87 hmotn. % maleinanhydridu (Ide Fumio, Kamata Kazumasa, Hase-

gawa Akira, Japan Pat. 69 15,422). Podobne pri očkovaní v izooktane pri 90 °C za prídavku metylvinyléteru (0,02 mol/100 g PP) a použitia benzoylperoxidu ako iniciátora sa naočkovalo 0,8 hmotn. % na polypropylén (Inomata Nihei, Matsuura Junichi, Inretani Kazutoshi, Yoshida Seiji, Negishi Shigeru, Japan. Kokai 77,93,496).

Rozpúšťadlo zväčšuje objem reakčnej zmesi, s tým súvisí relatívne veľká spotreba peroxidu, maleinanhydridu, prípadne iných prímiesí, resp. urýchlovačov reakcie. Účinnosť očkovaní vzhľadom na celkové množstvo maleinanhydridu v reakčnej zmesi je veľmi nízka.

V prípade očkovaní polypropylénu v tavenine pri vyšších teplotách niet presných údajov o naočkovanom množstve maleinanhydridu. Pri zahrievaní zmesi zloženej napr. zo 100 g polypropylénu a 5 g maleinanhydridu po dobu 20 minút pri 350 °C v autokláve sa získa slabo sfarbený polymér s t. t. 158 °C (Mc Connell Richard L., Wooten Villis C. Jr., Fr. 1,516, 084 8. 3. 1968). Očkovanie polypropylénu v tavenine vyžaduje menšiu spotrebu maleinanhydridu a peroxidu a možno očakávať vyššiu účinnosť v porovnaní s reakciami v roztoku. Nevýhodou je ťažšia izolácia nezreagovaného maleinanhydridu po reakcii.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob modifikácie izotaktického polypropylénu pomocou maleinanhydridu, ktorý je vyznačený tým, že 100 hmotnostných dielov práškovitého polypropylénu sa homogenizuje alebo impregnuje za použitia rozpúšťadla s 2 až 10 hmot. dielmi maleinanhydridu a 1 až 8 hmot. dielmi organického peroxidu s poločasom rozpadu pri 150 °C v rozmedzí 0,2 až 60 minút a reakčná zmes po odstránení rozpúšťadla sa v uzatvorenom reaktore podrobí účinku teploty v rozmedzí 80 až 160 °C. S výhodou sa pre modifikáciu použije dibenzolperoxid, dikumylperoxid alebo terc. butylperbenzoát.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že modifikácia práškového izotaktického polypropylénu neprebíha v roztoku ani v tavenine, ale v quasi tuhom stave. Praktickým výsledkom tohto spôsobu je zachovanie si práškovej formy očkovaného izotaktického polypropylénu. Obdržanie modifikovaného polypropylénu v práškovitej forme má niekoľko výhod. Dajú sa z neho ľahko vyextrahovať zbytky nezreagovaných komponentov, pričom práškový modifikovaný polypropylén netreba zvyčajne ďalej upravovať pri jeho použití na prípravu polymérových kompozitných materiálov.

Izotaktický polypropylén modifikovaný maleinanhydridom nachádza uplatnenie ako prímies do polyolefinov, hlavne polypropylénu na zvýšenie adhezívnych vlastností alebo pri modifikácii vlastností polypropylénových vlákien za účelom ich vyfarbovania. Slúži tiež ako spôsob zavedenia funkčných skupín do polypropylénu, ktoré sa využívajú na viazanie ďalších molekúl na polypropylénový reťazec.

Vynález ilustrujú nasledujúce príklady, ktoré však neobmedzujú jeho rozsah. Použité zložky reakčného systému sú uvedené v hmotnostných dieloch a pre modifikáciu sa použil izotaktický polypropylén (typu HPF, výrobok n. p. Slovnaft, Bratislava).

Príklad 1

Práškovitý izotaktický polypropylén sa v množstve 1,8 hmot. dielov zmiešal s 0,08 hmot. dielov benzoylperoxidu a 0,1 hmot. dielov maleinanhydridu. Po prídavku 3 hmot. dielov chloroformu sa zmes v uzavretej nádobe nechala stáť 12 hodín pri izbovej teplote. Potom sa zo zmesi za miešania odstránilo rozpúšťadlo pri zníženom tlaku. Impregnovaný práškovitý polypropylén sa vniesol do sklenenej ampulky, ktorá sa zatavila pod atmosférou dusíka. Ampulka sa potom temperovala 2 hodiny pri 80 °C a 2 hodiny pri 100 °C. Po extrakcii nezreagovaných aditív, resp. rozkladných produktov vriacim metanolom, sa v modifikovanom polypropyléne stanovilo 2,9 hmot. % naviazaného maleinanhydridu.

Príklad 2

V homogenizátore sa zmiešalo 1,76 hmot. dielov práškového izotaktického polypropylénu

s 0,08 hmot. dielov di-terc. butylperoxidu a 0,16 hmot. dielov maleinanhydridu. Zmes sa v uzavretej sklenenej ampulke v inertnej atmosfére dusíka temperovala najprv pri 140 °C 2 hodiny a potom pri 155 °C ďalších 6 hodín. Po extrakcii ako v príklade 1 sa v modifikovanom polypropyléne stanovilo 2,6 hmot. % naviazaného maleinanhydridu.

Príklad 3

Zmiešalo sa 1,76 hmot. dielov práškového izotaktického polypropylénu s 0,16 hmot. dielov maleinanhydridu a s 0,8 hmot. dielov terc. butylperbenzoátu. Zmes sa po prídavku 3 hmot. dielov chloroformu homogenizovala a po 12 hodinách vysušila ako v príklade 1. Vysušená zmes sa temperovala v zatavenej ampulke pod dusíkom pri 120 °C 2 hodiny a ďalšie 2 hodiny pri 150 °C. Po extrakcii ako v príklade 1 sa v polypropyléne stanovilo 4 hmot. % naviazaného maleinanhydridu.

Príklad 4

Zmiešalo sa 1,76 hmot. dielov práškového izotaktického polypropylénu s 0,16 hmot. dielov maleinanhydridu a s 0,08 hmot. dielov dikumylperoxidu. Po pridaní 3 hmot. dielov chloroformu sa zmes spracovala ako v príklade 1. Takto upravený polypropylén obsahujúci maleinanhydrid a dikumylperoxid sa temperoval v zatavenej ampulke pod atmosférou dusíka pri 120 °C 2 hodiny a ďalšie 2 hodiny pri 150 °C. Po extrakcii ako v príklade 1 sa v modifikovanom polypropyléne stanovilo 0,9 hmot. % naviazaného maleinanhydridu.

Príklad 5

Pripravila sa zmes pozostávajúca z 1,72 hmot. dielov práškového izotaktického polypropylénu, 0,16 hmot. dielov maleinanhydridu a 0,12 hmot. dielov terc. butylperbenzoátu. Na zvýšenie homogenity zmesi sa použil postup impregnácie ako aj vysušenie ako v príklade 1. Naimpregnovaný polypropylén sa potom v zatavenej ampulke pod dusíkovou atmosférou temperoval 2 hodiny pri 120 °C a potom 2 hodiny pri 150 °C. Po extrakcii ako v príklade 1 sa v polypropyléne stanovilo 2 hmot. % naviazaného maleinanhydridu.

Príklad 6

V homogenizátore sa zmiešalo 1,65 hmot. dielov práškového izotaktického polypropylénu s 0,2 hmot. dielov maleinanhydridu a 0,16 hmot. dielov di-terc. butylperoxidu. Vzniklá zmes sa zatavila do sklenenej ampulky pod atmosférou dusíka a temperovala pri 140 °C 2 hodiny a pri 160 °C ďalších 5 hodín. Po extrakcii metanolom ako v príklade 1 sa vo vysušenom polypropyléne stanovilo 3,5 hmot. % maleinanhydridu.

Příklad 7

V homogenizátore sa zmiešalo 1,90 hmot. dielov práškoveho izotaktického polypropylénu s 0,02 hmot. dielov maleinanhydridu a 0,08 hmot. dielov di-terc. butylperoxidu. Homogenizovaná prášková zmes v zatavenej ampulke pod atmosférou dusíka sa temperovala pri teplote 140 °C 2 hodiny a potom ďalších 6 hodín pri 155 °C. Reakčný produkt po extrakcii ako v príklade 1 obsahoval 0,2 hmot. % maleinanhydridu.

Příklad 8

V homogenizátore sa zmiešalo 1,82 hmot. dielov práškoveho izotaktického polypropylénu s 0,16 hmot. dielov maleinanhydridu a 0,02 hmot. dielov terc. butylperbenzoátu. Homogenizovaná vzorka v ochrannnej atmosfére dusíka sa vystavila účinku teploty 120 °C po dobu 2 hodín a ďalšie 2 hodiny pri 150 °C. Vzorka sa zbavila nízkomolekulových komponentov extrakciou ako v príklade 1. Týmto postupom modifikovaný polypropylén obsahuje 0,8 hmot. % naviazaného maleinanhydridu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob chemickej modifikácie izotaktického polypropylénu maleinanhydridom, vyznačujúci sa tým, že 100 hmot. dielov práškovitého izotaktického polypropylénu sa homogenizuje alebo impregnuje za použitia rozpúšťadla s 2 až 10 hmot. dielmi maleinanhydridu a 1 až 8 hmot. dielmi organického peroxidu s poločasom rozpa-

du pri 150 °C v rozmedzí 0,2 až 60 minút, výhodne dibenzoylperoxidom a/alebo dikumylperoxidom a/alebo terc. butylperbenzoátom a reakčná zmes po odstránení rozpúšťadla sa v uzatvorenom reaktore podrobí účinku teploty v rozmedzí 80 až 160 °C.