

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 109 996

## PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 21.11.77 (P. 202287)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Dla Reprezentacji (Lafont)

Int. Cl.<sup>2</sup> C08L 23/02  
C08K 5/14  
C08K 9/04

Twórcy wynalazku: Tadeusz Diem, Wojciech Fabianowski, Marek Sakowski

Uprawniony z patentu tymczasowego Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

### Środek do sieciowania poliolefin

Przedmiotem wynalazku jest środek do sieciowania wolnorodnikowego poliolefin zawierający nadtlenuk.

Znane środki do sieciowania poliolefin, zwłaszcza zawierających III-rzęd. atomy węgla takich jak polietylen, polipropylen, kopolimery etylenowo-propylenowe oraz ich mieszaniny, oparte na nadtlenukach organicznych, są kłopotliwe do stosowania ze względu na znaczną szybkość reakcji degradacji poliolefiny, reakcji konkurencyjnej do reakcji sieciowania poliolefiny. Z tego względu wolnorodnikowe sieciowanie kopolimerów etylenowo-propylenowych lub polipropylenu jest możliwe do przeprowadzenia przy użyciu specjalnych środków pomocniczych, co zostało opisane np. w opisach patentowych nr 44 490 i 45 740. Środkami takimi są związki chemiczne, które szybko reagując z wytworzonym makrorodnikiem trzeciorzędowym tworzą nowy rodnik bardziej stabilny, a jednocześnie zdolny do reakcji przeniesienia rodnika na inny łańcuch węglowy przez oderwanie wodoru, lub do reakcji rekombinacji z innym makrorodnikiem czyli do utworzenia wiązania między łańcuchami węglowymi (R. Rado „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlenuki”, WNT Warszawa, str. 143). Jako środki pomocnicze dotychczas stosowano związki chemiczne, takie jak dwumetakrylan glikolu etylenowego, trójmetakrylan trójmetylopropanu, cyjaniuran trójalkilowy, dwumaleimid m-fenylenu, czteroalliloksytan, 1,2-cis-polibutadien, dwuwinylobenzen oraz produkty kondensacji furfurołu. Znane środki pomocnicze są drogie i nie pozwalają na sieciowanie poliolefin zawierających duże ilości węgla trzeciorzędowych, takich jak np. polipropylen. Z opisu patentowego nr 44490 znany jest sposób otrzymywania usieciowanych poliolefin, przez sieciowanie nadtlenukami w temperaturze do 200°C. Sposób ten wymaga mieszania poliolefiny z 40% wag. dwuwinylobenzenu, w wyniku czego powstaje układ ciekły, nadający się do prasowania. Układu takiego nie można stosować do przetworstwa metodą wytłaczania ze względu na fakt, że temperatury przetworstwa są wyższe od temperatury wrzenia dwuwinylobenzenu i zbyt gwałtowne sieciowanie uniemożliwi wytłoczenie. W wyniku takiego postępowania powstaje kopolimer zawierający 2/3 wagowo polipropylenu.

Celem wynalazku jest opracowanie środka do sieciowania poliolefin, który byłby pozbawiony wad środków znanych. Środek taki powinien charakteryzować się wysoką efektywnością reakcji sieciowania i znacznym zahamowaniem reakcji degradacji.

Okazało się, że warunki te spełnia środek według wynalazku.

Środek do sieciowania poliolefin według wynalazku oparty na nadtlenu składa się z dwuwinylobenzenu i maleinianu dwuetylowego w stosunku wagowym 1 : 1 w ilości łącznej 1–10 części wagowych na 100 części polimeru.

Stwierdzono, że zastosowanie w środku do sieciowania poliolefin mieszaniny dwuwinylobenzenu i maleinianu dwuetylowego pozwala na osiągnięcie 50% frakcji żelowej, zwłaszcza podczas sieciowania polipropylenu. Przy zastosowaniu jako środka pomocniczego tylko dwuwinylobenzenu zawartość frakcji żelowej w tej samej próbie wynosi jedynie 33%.

Zawartość frakcji żelowej oznaczono w następujący sposób: próbkę usieciowanego tworzywa o masie  $m_1$  umieszczono w zamkniętej torebce z siatki miedzianej 100 mesh o masie  $m_2$ . Torebkę z próbką ogrzewano do wrzenia we wrzącym ksylenie pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny, 2 godziny we wrzącym metanolu, suszono do stałej masy i ważono – otrzymując masę  $m_3$ . Zawartość procentową frakcji żelowej obliczono ze wzoru:

$$\% \text{ frakcji żelowej} = \frac{m_3 - m_2}{m_1 - m_2} \cdot 100\%$$

Dokładność oznaczenia wynosiła 2,5%.

W poniższych przykładach przedstawiono proces sieciowania poliolefin z wykorzystaniem środków sieciujących według wynalazku.

**Przykład I.** Przygotowano mieszaninę 100 części wagowych polipropylenu (Mitsui Petr. Co. F-400) z 3 częściami wagowymi dwuwinylobenzenu (bez stabilizatora), 3 częściami wagowymi maleinianu dwuetylowego i 1 częścią wagową nadtlenu kumylu (Di-Cup 40 KE Hercules Powder). Przed wytłoczeniem mieszanina była przetrzymywana w temperaturze pokojowej przez około 1 tydzień, aby dodane środki ciekłe równomiernie zwilżyły granulat polipropylenu. Granulat opudrowano talkiem i tak przygotowaną mieszaninę wytłaczano na wylączarce jednoślismakowej o średnicy cylindra 25 mm L/D = 25 przy zachowaniu następujących temperatur w poszczególnych strefach:

|                 |                |
|-----------------|----------------|
| Cylinder        | Głowica        |
| I strefa 135°   | I strefa 210°  |
| II strefa 165°  | II strefa 230° |
| III strefa 195° |                |
| IV strefa 235°  |                |

Czas przebywania polimeru w wylączarce wynosił około 5 minut. W otrzymanym profilu stwierdzono zawartość frakcji żelowej = 60%.

**Przykład II.** Interesujące własności posiadają polimery otrzymane przez sieciowanie mieszaniny polietylenu i polipropylenu. W celu otrzymania próbek tworzyw sztucznych tego rodzaju przygotowano mieszaninę o następującym składzie:

|                                |             |
|--------------------------------|-------------|
| Polietylen Politen I 020/G0-00 | 50 cz. wag. |
| Polipropylen Polypro F-400     | 50 cz. wag. |
| Dwuwinylobenzen                | 3 cz. wag.  |
| Maleinian dwuetylowy           | 3 cz. wag.  |
| Nadtlenek kumylu               | 1 cz. wag.  |

Po wytłoczeniu profili, stwierdzono 50% zawartości frakcji żelowej.

#### Zastrzeżenie patentowe

Środek do sieciowania poliolefin lub ich mieszanin zawierający nadtlenu i dwuwinylobenzen, z n a m i e n n y t y m, że składa się z dwuwinylobenzenu i maleinianu dwuetylowego w stosunku wagowym 1 : 1, w ilości łącznej 1–10 części wagowych na 100 części polimeru oraz nadtlenu organicznego w ilości 1–3 części wagowych na 100 części polimeru.