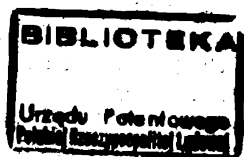




COB 29/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44490

Kl. 39 ^{64, 29/02} ~~95/01~~

Montecatini-Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania usieciowanego polimeru α -olefin

Patent trwa od dnia 25 lipca 1958 r.

Pierwszeństwo: 1 sierpnia 1957 r. (Włochy).

Wiadomo, że krystaliczne polimery, otrzymywane z α -olefin przez polimeryzację w obecności stereospecyficznych katalizatorów, bardzo nadają się do przeróbki znanymi metodami, przez odlewanie, wtryskiwanie, prasowanie, wytłaczanie i przedzenie na artykuły, które w stopniu zadawalającym zachowują swoje mechaniczne właściwości w temperaturach bliskich temperatur topnienia polimerów. (Temperatura topnienia lub pierwszy stopień temperatury przejściowej jest temperaturą, której krystaliczność widoczna w promieniach X zupełnie znika). Gdy temperatura wzrasta ponad temperaturę topnienia, polimery zachowują się jak lepkie ciecz i przez to wykazują bardzo niską odporność na rozpiywanie się i wyroby tracą swój kształt, przez co nie mogą być dłużej używane.

Jest również rzeczą znaną, że polipropyleny izotykcyjne i polimery krystaliczne pewnych rozgałęzionych α -olefin mają wyższą tempera-

turę topnienia od polietylenu i dlatego można je stosować w wyższych temperaturach niż polietylen.

Do pewnych zastosowań jednak jest pożądane, żeby wyroby otrzymywane z tych polimerów mogły utrzymać swój kształt, to jest, żeby wykazywały odporność sprężystą na odkształcenie nawet w temperaturach znacznie powyżej początkowej temperatury topnienia polimerów. Polietylen otrzymany według znanych sposobów wysokociśnieniowych w obecności inicjatorów, działających za pomocą mechanizmu wolnego rodnika, posiada temperaturę topnienia 110–115°C, powyżej której nie jest odporny na odkształcenie. Wyroby wykonane z takiego polimeru można z pożytkiem używać tylko w temperaturach poniżej 100°C i stanowi to znaczne ograniczenie. Jednak, jeśli przemysłowe wyroby poddaje się naświetlaniu elektronami o dużej energii lub promieniowaniem wytworzonym na przykład przez stos atomowy,

mogą one uzyskać graniczną wytrzymałość na rozciąganie około 7 kg/cm², wskutek czego utrzymują swój kształt niezmienny do temperatury 150°C (E. Lawton, J. Balwit, itd. Ind. Eng. Chem. 4b, 1703, 1954).

Naświetlanie polimerów nie we wszystkich przypadkach jest dogodne. Rzeczywiście, jeśli pewne polimery, na przykład poliizobuten poddaje się naświetlaniu, to ulegają one znacznemu rozpadowi i dlatego właśnie jeśli końcowy produkt jest zupełnie usieciowany, może mieć złe właściwości mechaniczne, wskutek zmniejszonej długości łańcucha. W pewnych przypadkach usieciowane produkty mogą być łamliwe w temperaturze pokojowej.

Należy również pamiętać, że aparat potrzebny do naświetlania jest bardzo kosztowny, szczególnie w przypadku szerokiego asortymentu wyrobów i dlatego taka metoda jest dogodna na dużą skalę tylko w pewnych przypadkach.

Należy również zaznaczyć, że naświetlanie jest rzeczywiście skuteczne tylko wtedy, gdy wyroby, które mają mu być poddawane mają stosunkowo niewielką grubość, w przeciwnym bowiem razie przenikanie promieniowania do wewnątrz polimeru jest ograniczone.

Wytworzenie wiązań poprzecznych przez naświetlanie może przedstawiać pewne korzyści, gdy wskazane jest unikać znacznych zmian w fizycznych właściwościach, zasadniczo związanym z chemiczną budową polimeru. Na przykład w przypadku wyrobów elektrotechnicznych naświetlanie polietylenu powoduje utworzenie wiązań poprzecznych, które nie zmieniają bardzo dobrych właściwości elektrycznych polimeru, takich jak na przykład współczynnik stratności, stała dielektryczna, sztywność dielektryczna.

Obecnie stwierdzono, że krystaliczne polimery i kopolimery α -olefin, w szczególności te, które zawierają trzeciorzędowe atomy węgla, można sieciować bez uciekania się do naświetlania i uzyskać produkty o dobrych właściwościach mechanicznych nawet w temperaturach wyższych od temperatury całkowitego stopienia nieusieciowanych polimerów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania usieciowanego polimeru α -olefin, obejmujący ogrzewanie do temperatury 120–200°C liniowego, zasadniczo izotaktycznego polimeru α -olefiny i monomeru winylowego, zdolnego do polimeryzowania mechanizmem rodnika w obecności substancji zdolnej do dostarczania wolnych rodników.

Jako monomer można stosować styren, dwuwinylobenzen, butadien i jego homologi, akrylany, metakrylany lub chlorek winylowy.

Stosując monomery nie posiadające wysoko polarnych grup (tak jak monomery węglowodorowe), uzyskuje się bardzo dobre właściwości elektryczne usieciowanego polimeru.

Jako substancję zdolną do dostarczania wolnych rodników można stosować nadtlarki, wodoronadtlenki i organiczne nadestry, takie jak na przykład: nadtlenek benzoilu, trzeciorzędowy nadbenzoesan butylu, nadtlenek dwukumylu lub dwutrzeciorzędowy nadtlenek butylu, które nie posiadają znacznej aktywności utleniającej i które rozpadają się mechanizmem rodnika w temperaturze dogodnej dla procesu kształtowania.

W celu otrzymania usieciowanych polimerów wyjściowy polimer miesza się z substancją dostarczającą wolnych rodników i z monomerm, po czym mieszaninę doprowadza się do temperatury odpowiedniej do kształtowania. Czas trwania procesu kształtowania musi być tak dobrany, żeby w zależności od użytej substancji i monomeru uzyskać możliwie pełne utworzenie się wiązań poprzecznych. Oczywiście jeśli w łańcuchu polimeru są już obecne w dostatecznej ilości grupy zdolne do rozkładu mechanizmem rodnika, takie jak na przykład grupa nadtlenkowa lub wodoronadtlenkowa wystarczy proste dodanie monomeru do polimeru.

Substancje powodujące tworzenie się wiązań poprzecznych nie zmieniają w stopniu dającym się zauważyć fizycznych właściwości (np. gęstości, właściwości mechanicznych, twardości, giętkości, punktu łamliwości, współczynnika mocy, oporności właściwej i stałej dielektrycznej), które wykazuje polimer w zwykłej temperaturze, natomiast powodują one znaczną poprawę mechanicznych właściwości produktu w temperaturach powyżej temperatury topnienia nieusieciowanego polimeru.

Mechaniczne właściwości (w szczególności krzywa naprężenie — wydłużenie w temperaturach wyższych od temperatury topnienia kryształów), polimerów usieciowanych sposobem według wynalazku, są podobne do właściwości wulkanizowanych elastomerów. Tak więc, usieciowane polimery wykazują wysokie wydłużenie przy zerwaniu, stosunkowo wysoką wytrzymałość na rozciąganie i trwałe odkształcenie przy zerwaniu, w przybliżeniu 3–10%. Na tablicy I przedstawione są zasadnicze dane otrzymane z krzywych naprężenie — wy-

dłużenie, oznaczone w temperaturze 200°C dla wysoce izotaktycznego polipropylenu (temperatura topnienia 170—175°C), na który działano

różnymi ilościami procentowymi inicjatora rodnika (nadtlenku dwukumylu) i monomeru (dwu winylobenzenem).

TABLICA I

Mechaniczne właściwości, w temperaturze 200°C, usieciowanego izotaktycznego polipropylenu.

Produkt n	Ilość DCP (1) w stosunku do polimeru w %	Ilość DVB (2) w stosunku do polimeru w %	Graniczna wytrzyma- łość na roz- ciąganie kg/cm ²	Wydłużenie przy zerwa- niu %	Współczyn- nik przy 200% wydłu- żenia kg/cm ²	Odkształce- nie przy zerwaniu %
1	—	—	—	Polimer jest zupełnie stopiony		
2	1	40	28	925	7	6
3	2	40	15	380	11	3

(1) DCP oznacza dwu- α -nadtlenek kumylu

(2) DVB oznacza mieszaninę składającą się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych aryloalkilowych węglowodorów.

Tworzenie się wiązań poprzecznych osiągnięto przez kształtowanie produktów 1, 2 i 3 w temperaturze 170°C przez 30 minut.

Mechaniczne właściwości w temperaturze pokojowej usieciowanych polimerów w ten sposób otrzymywanych nie różnią się bardzo od właściwości produktów nie poddawanych temu traktowaniu.

Tablica II przedstawia zasadnicze dane pochodzące z krzywych naprężenie — wydłużenie, oznaczone w temperaturze 25°C dla produktów 1 i 2 z tablicy I.

TABLICA II

Mechaniczne właściwości w temperaturze 25°C, usieciowanego izotaktycznego polipropylenu, porównywane z właściwościami nieusieciowanego polimeru

Produkt	Granica plastycz- ności kg/cm ²	Wytrzyma- łość na roz- ciąganie kg/cm ²	Wydłużenie przy zerwa- niu %
1	260	420	700
2	250	380	500

Graniczna wytrzymałość na rozciąganie opisanych usieciowanych polimerów, w temperaturach powyżej temperatury topnienia polimerów, obniża się minimalnie ze wzrostem temperatury. Jeśli polimer jest dostatecznie chroniony przed utlenieniem za pomocą odpowiednich antyutleniaczy, utrzymuje on swoje właściwości mechaniczne w pewnych granicach, nawet w temperaturach rzędu 250°C.

Produkt 2 z tablicy I posiada w temperaturze 250°C graniczną wytrzymałość na rozciąganie powyżej 15 kg/cm², wydłużenie przy zerwaniu 730% i odkształcenie przy zerwaniu 4%.

Polimery usieciowane, zarówno w przypadku nie zorientowanych jak i produktów rozciąganych po wytworzeniu wiązań poprzecznych, wykazują lepsze właściwości, nawet gdy natężenie oznacza się pod stałym obciążeniem.

Usieciowane polimery porównywane z polimerami nie poddawanyymi powyższemu traktowaniu, przy jednakowym czasie trwania naprężenia wykazują mniejsze odkształcenie, przy czym szybkość odkształcania jest znacznie mniejsza.

Fig. 1 na załączonych rysunkach pokazuje krzywe płynięcia oznaczone w temperaturze 160°C (czas w minutach podany jest na odciętych) przy stałym obciążeniu 15 kg/cm² na próbkach nie zorientowanego produktu o różnych stopniach usieciowania. Tablica III przedstawia zestaw mieszanin, z których otrzymano próbki przez kształtowanie w temperaturze 170°C w ciągu 30 minut.

TABLICA III

Zestaw mieszanin dla usieciowanego polipropylenu

Produkt	Liczba części wagowych izotaktycznego polipropylenu	Liczba części wagowych DVB	Liczba części wagowych DCP	Liczba części wagowych antyutleniacza (X)
4	100	40	2	1
5	100	40	1	1
6	100	20	1	1
7	100	—	—	1

(X) oznacza 2,2-metyleno-bis-(4-metylo-6-trze-ciorzędowy butylofenol).

Fig. 2 pokazuje takie same krzywe oznaczone w temperaturze 190°C, pod stałym obciążeniem 7,5 kg/cm², dla próbek otrzymanych z produktów 1, 2, i 3 wyżej podanych.

Jak przewidywano produkt 7 topnieje po paru sekundach i spływa gwałtownie nawet pod swoim własnym ciężarem. Ogólne natężenie i nachylenie krzywych płynięcia, widoczne na półlogarytmicznym wykresie, zmniejsza się od produktu 6 do produktu 4, w związku ze wzrostem ilości poprzecznych wiązań.

Gdy usieciowane produkty są zorientowane przez rozciąganie, bądź wytworzeniem poprzecznych wiązań, bądź po ich wytworzeniu, posiadają one interesujące właściwości mechaniczne, takie jak wysoka wytrzymałość na rozciąganie, związane ze zwiększoną odpornością płynięcia, zarówno w wysokiej jak i w zwykłej temperaturze.

Te właściwości mogą być szczególnie interesujące, gdy pożądaną są zorientowane folie lub włókna o wysokiej odporności na płynięcie wraz z niezmienną się wytrzymałością.

Fig. 3 przedstawia krzywą płynięcia usieciowanego wstępnie rozciągniętego polipropylenu (I) w porównaniu z nieusieciowanym, wstępnie rozciągniętym polipropylem (II). Obie krzywe oznaczono w temperaturze 150°C pod stałym obciążeniem 300 kg/cm², obliczonym w stosunku do powierzchni przekroju poprzecznego po rozciągnięciu.

Odporność usieciowanego polimeru wobec rozpuszczalników jest znacznie większa, a w przypadku wysokousieciowanych polimerów pęcznienie waha się w stosunkowo umiarkowanych granicach.

Tabela IV przedstawia wyniki prób pęcznienia przeprowadzonych w czterowodoronaftalenie w temperaturze 150°C w ciągu 90 minut.

Tabela IV

Współczynnik pęcznienia usieciowanego polipropylenu

Produkt (o)	Współczynnik pęcznienia 9 (x)
4	2,99
5	3,10
6	4,70
7	zupełnie nierozpuszczony w temperaturze 150°C

(o) w odniesieniu do tablicy III

(x) oznaczany według Flory—Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press 1953 str. 579.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. 100 części wagowych izotaktycznego polipropylenu o lepkości właściwej $4,56 \times 10^2$ cm³/g (oznaczonej w czterowodoronaftalenie w temperaturze 135°C) miesza się z 40 częściami mieszaniny zawierającej 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu, 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych oraz z 2 częściami nadtlenu dwu- α -kumylu. Mieszaninę kształtuje się w pionowej prasie, w temperaturze 170°C w ciągu 30 minut.

Z tak otrzymanego arkusza krawe się próbki typu D do prób na rozciąganie według ASTM D 142—51 T (Amerykańskie Towarzystwo Badań Materiałów), za pomocą wydrążonego wykrojnika. Próby na rozciąganie przeprowadza się z szybkością rozdzielania uchwytów 25 mm/min.

Próby mechaniczne, prowadzone w temperaturze 200°C, z usieciowanym produktem dają następujące wyniki:

wytrzymałość na rozciąganie — 15 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu — 380%
współczynnik przy 300% wydłużenia — 11 kg/cm²
trwałe odkształcenie przy zerwaniu — 3%

Paru próbkom pozwolono pęcznieć w czterowodoronaftalenie w temperaturze 150°C, w ciągu 90 minut. Objętościowy współczynnik pęcznienia (patrz Flory Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953 str. 579) wynosi 2,99.

Fig. 4 przedstawia krzywą naprężenie — wydłużenie (krzywa A).

Przykład II. 100 części wagowych izotaktycznego polipropylenu o lepkości właściwej $4,56 \times 10^2$ cm³/g (w czterowodoronaftalenie w temperaturze 135°C) miesza się z 40 częściami mieszaniny, składającej się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych oraz z 1 częścią nadtlenu α -kumylu.

Tę mieszaninę kształtuje się w temperaturze 170°C w ciągu 30 minut. Próby na rozciąganie przeprowadzone jak w przykładzie I dają następujące wyniki:

w temperaturze 200°C:

graniczna wytrzymałość na rozciąganie — 28 kg/cm²

wydłużenie przy zerwaniu — 925%

współczynnik przy 300% wydłużenia — 7 kg/cm²

trwale odkształcenie przy zerwaniu — 6%

w pokojowej temperaturze:

odporność na odkształcenie — 250 kg/cm²

graniczna wytrzymałość na rozciąganie — 380 kg/cm²

wydłużenie przy zerwaniu — 500%

Parę próbek poddano pęcznieniu w czterowodoronaftalenie w temperaturze 150°C przez 90 minut. Objętościowy współczynnik pęcznienia wynosi 3,10.

Fig. 4 pokazuje krzywą naprężenie — wydłużenie (krzywa B).

Przykład III. 100 części wagowych izotaktycznego polipropylenu o lepkości właściwej $4,56 \times 10$ cm³/g miesza się z 20 częściami mieszaniny składającej się z 60,6% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych oraz z 1 częścią nadtlenu dwu- α -kumylu. Mieszaninę kształtuje się w temperaturze 170°C przez 30 minut. Parę próbek poddano pęcznieniu w czterowodoronaftalenie w temperaturze 150°C w ciągu 90 minut.

Objętościowy współczynnik pęcznienia wynosi 4,70.

Przykład IV. 100 części wagowych izotaktycznego poli- α -butenu o lepkości właściwej 3,02 cm²/g (czterowodoronaftalenie w temperaturze 135°C) miesza się z 40 częściami mieszaniny składającej się z 60,5% dwuwinylobenzenu, 15,4% etylowinylobenzenu i 24,1% nasyconych węglowodorów aryloalkilowych oraz z 1 częścią nadtlenu dwu- α -kumylu. Mieszaninę kształtuje się w temperaturze 170°C w ciągu 30 minut.

Próbkę otrzymaną jak w przykładzie I podaje się stałemu obciążeniu 5 kg/cm² w temperaturze 120°C. Próbka wykazuje wydłużenie 260% po upływie jednej minuty, 25% w ciągu następnych 90 minut i 15% w ciągu dalszych 3900 minut (wszystkie liczby wydłużenia są podane w stosunku do początkowej długości).

Próbka otrzymana przez zwykłe kształtowanie takiego samego nieprzerabianego poli- α -butenu, poddana takiemu samemu obciążeniu w temperaturze 120°C, zrywa się po paru sekundach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania usieciowanego polimeru α -olefin, znamienny tym, że ogrzewa się w temperaturze 120—200°C liniowy zasadniczo izotaktyczny polimer α -olefinu z monomerem winylowym, zdolnym do polimeryzacji mechanizmem rodnika w obecności związku zdolnego do dostarczania wolnych rodników.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się polimer propylenu lub butenu — (1).
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako monomer stosuje się styren, dwuwinylobenzen, butadien lub jego homologi, albo akrylan, metakrylan lub chlorek winylowy.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako związki zdolne do dostarczania wolnych rodników stosuje się nadtlenek, wodoronadtlenek lub organiczny nadester.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako związki zdolne do dostarczania wolnych rodników stosuje się nadtlenek benzoilu, nadbenzoesan trzeciorzęd. butylu, nadtlenek dwukumylu lub nadtlenek dwutrzeciorzęd. butylu.
6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że stosuje się nadtlenek lub wodoronadtlenek polimeru, przy czym grupy nadtlenu i wodoronadtlenku dostarczają wolnych rodników.

Montecatini — Società Generale
per l'Industria
Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

