



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218338

(11)

(B1)

[22] Přihlášeno 30 12 80
[21] (PV 9551-80)

[40] Zveřejněno 25 06 82

[45] Vydáno 15 02 85

{51} Int. Cl³
C 08 F 10/02
C 08 J 3/24

[75]
Autor vynálezu

SCHÄTZ MIROSLAV doc. ing. CSc., VONDRÁČEK PETR ing. CSc.,
AIŠMAN MILOSLAV ing., HRADEC MIROSLAV ing., PRAHA

(54) Způsob kondenzačního síťování lineárních polymerů

1

Vynález se týká kondenzačního síťování lineárních polymerů, jako polyethylenu, polypropylenu, kopolymerů ethylenu, terpolymerů ethylenu a jejich směsí.

Termoplastické polymery, jako například polyolefiny, se vyznačují malou stabilitou za zvýšených teplot, což omezuje jejich aplikace na teplotní oblasti, nepřevyšující 80 stupňů Celsia. Tvarová odolnost lineárních polymerů se zvýší zavedením příčných vazeb mezi lineární řetězce polymerů, čímž dojde k vytvoření trojrozměrné struktury. Trojrozměrné síťované polymery jsou netavitelné, nerozpustné a vyznačují se ve srovnání s lineárními výchozími polymery zvýšenou tvarovou stálostí.

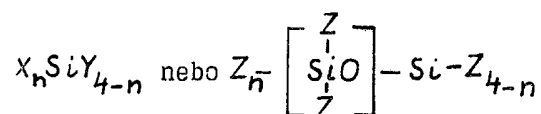
Dosud používané způsoby zavádění příčných vazeb do lineárních termoplastických polymerů, jako například polyolefinů, spočívají v zavádění volných radikálů na polymerní řetězce a v jejich vzájemné reakci za vzniku příčných vazeb mezi jednotlivými řetězci. Radikály se do polymerů zavádějí vysokoenergetickým ozářením nebo chemicky termickým rozkladem organických peroxidů. Tyto způsoby vyžadují speciální technologické postupy a zařízení a jsou energeticky a technicky náročná.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob kondenzačního síťování lineárních polymere-

2

rů, jako polyethylenu, polypropylenu, kopolymerů ethylenu a terpolymerů ethylenu a jejich směsí.

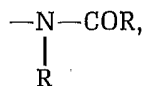
Jeho podstata spočívá v tom, že se na řetězce lineárního polymeru zavedou hydrolyzovatelné skupiny přidavkem sloučenin



kde

X jsou alkenyly lineární nebo cyklické s 2 až 10 uhlíky nebo akryloxy- nebo metakryloxy-skupiny

Y jsou skupiny RO-, přičemž R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky nebo alkenyly s 2 až 10 uhlíky, nebo tetrahydrofurfuryloxy-, benzyl-oxy- nebo metoxyetoxyskupiny nebo acyly s 2 až 20 uhlíky nebo aminoskupiny -NH₂, -NHR či -NR₂, přičemž R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky či arylly s 6 až 12 uhlíky, dále ketoximové skupiny -ON=CR₂ nebo aldoximové skupiny -ON=CHR, přičemž R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky, dále amidové skupiny



kde

R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky,

Z jsou skupiny X, Y nebo alkyl s 1 až 10 uhlíky či aryl s 6 až 12 uhlíky, přičemž alespoň jeden substituent Z musí být skupina X a alespoň jeden substituent Z musí být skupina Y,

n je 1 až 3,

p je 1 až 1000,

přičemž síťování hydrolyzovatelných skupin se provádí hydrolýzou a vzájemnou kombinací.

Podle dalšího významu vynálezu se zavádění hydrolyzovatelných skupin provádí chemickým roubováním.

Dále je možno hydrolyzovatelné skupiny roubovat prostřednictvím nenasyčených funkčních skupin, schopných reakce s radikály na polymerním řetězci, vznikající mechanochemicky a/nebo přidavkem sloučenin, tvořících radikály.

Síťování se urychluje zvýšením vlhkosti prostředí a přidavkem katalyzátorů hydrolytické kondenzace solí organických kyselin, aminů a organických a anorganických kyselin. Podle posledního významu vynálezu se síťování urychluje přidavkem donorů chemicky nebo fyzikálně vázané vody, jako molekulových sít, plniv, sloučenin s vázanou krystalovou vodou, uvolňující se při zvýšené teplotě.

Množství sloučenin, roubovaných na polymerní řetězec, se pohybuje v rozmezí 0,3 až 20 % hmot., počítáno na hmotnost výchozího polymeru.

Vynálezem se dosahuje těchto účinků. Z lineárního polymeru zavedením příčných vazeb vznikne trojrozměrně zesíťovaný polymer, který je oproti původnímu lineárnímu polymeru jen částečně rozpustný v organických rozpouštědlech za zvýšené teploty. Zesíťovaný polymer se vyznačuje zvýšenou odolností. Tažnost nezesíťovaného polymeru je při 135 °C nulová, zatímco tažnost zesíťovaného polymeru dosahuje hodnot až přes 300 %.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na příkladu provedení.

Příklad 1

Do taveniny lineárního kopolymeru ethylenu a propyleny se při teplotě 140 °C během 20 minut přimíchá v hmot. % vinyltris (beta-methoxyethoxy)silanu a 0,1 hmot. % dikumylperoxidu, v poslední minutě míchání se přidá 0,05 hmot. % dibutylcindilaurátu. Zamíchaná směs se slisuje do formy desky o tloušťce 1 mm, která se vystaví působení vodní páry při teplotě 110 °C po dobu 10 hodin. Výsledný materiál obsahuje 63,7 hmot. % zesíťovaného nerozpustného podílu, který byl stanoven varem ma-

teriálu v xylenu po dobu 8 hodin. Původní kopolymer byl za uvedených podmínek zcela rozpustný. Při zahřátí na teplotu 135 °C vykazuje zesíťovaný polymer tažnost 160 % na rozdíl od originálního materiálu, který je při uvedené teplotě ve stavu taveniny.

Příklad 2

Použije se:

nízkotlaký kopolymer ethylenu s propylenem (tavný index 0,16 g/10 min)	100 hmot. d.
dikumylperoxid (DCP)	0,1 hmot. d.
cyklohexonyethyltriethoxysilan (CHETES)	4 hmot. d.
dibutylcindilaurát (DBC DL)	0,05 hmot. d.

Nejdříve se zplastikuje kopolymer v hnětiči při 155 °C/5 min. Potom se přidají DCP a CHETES. Míchání pokračuje 19 minut a ve 20 minutách se přidá DBC DL a míchá se ještě 20 minut. Z takto připravené směsi se zhotoví destička o tloušťce 1 mm v lise při 160 °C. Síťování destičky pak probíhá v páře v tlakové nádobě po dobu 8 hodin za přetlaku 0,16 MPa. Z destičky pak byly vysekuty zkušební vzorky ve tvaru oboustranných lopatek. Tažnost, stanovená na trhacím stroji s vyhřívanou komorou (135 °C), je 240 %. Obsah gelu, stanovený ve vroucím xylenu po dobu 10 h/140 °C, je 25,3 %.

Nezesíťovaný kopolymer má nulový obsah gelu a nulovou tažnost při 135 °C.

Příklad 3

Použije se:

lineární polyethylen nízkotlaký (tavný index 6 g/10 min.)	100 hmot. d.
DCP	0,1 hmot. d.
vinyltriethoxysilen (VTE)	3 hmot. d.
DBC DL	0,05 hmot. d.

Postup zesíťování je stejný jako v příkladu 2. Obsah gelu po 8hodinovém síťování v páře činí 47,6 %. 22 hmot. d. takto připraveného zesíťovaného polyethyleny a 78 hmot. d. vysokotlakého (větveného) polyethyleny se zplastikuje ve vyhřívaném hnětiči při 155 °C/20 min. Z takto připravené směsi se zhotoví destičky, které se zesíťují v páře jako v příkladu 2. Obsah gelu je 17,7 % a tažnost při 135 °C je 320 %.

Zkušební tělísko, protažené na 300 % při 135 °C se ochladí v protaženém stavu. Při zahřátí na 135 °C/15 min. se pak vrací do původního stavu. Zbytkové protažení pak činí 7,5 %.

Příklad 4

Použije se:

lineární polyethylen nízkotlaký
(tavný index 6 g/10 min.) 100 hmot. d.

DCP 0,1 hmot. d.

1-vinyl-1.1-dimethyl-

-3,3,5,5,7,7,9,9,9-nonaethoxy-
pentasiloxan

4 hmot. d.

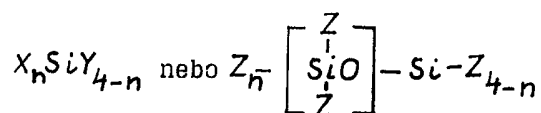
DBCDL

0,05 hmot. d.

Postup zesíťování je stejný jako v příkladu 2. Obsah gelu po 8hodinovém síťování v páře činí 32,8 %. Tažnost zkušebních vzorců připravených postupem jako v příkladě 2 činí při 135 °C 200 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

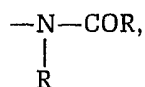
1. Způsob kondenzačního síťování lineárních polymerů jako polyethylenu, polypropylenu, kopolymerů ethylenu, terpolymerů ethylenu a jejich směsí vyznačující se tím, že se na řetězce lineárního polymeru zavádou hydrolyzovatelné skupiny přidavkem sloučenin



kde

X jsou alkenyly lineární nebo cyklické s 2 až 10 uhlíky nebo akryloxy — nebo metakryloxy — skupiny,

Y jsou skupiny RO-, přičemž R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky nebo alkenyly s 2 až 10 uhlíky, nebo tetrahydrofurfuryloxy-, benzyloxy- nebo methoxyethoxy-skupiny nebo acyly s 2 až 20 uhlíky nebo aminoskupiny —NH₂, —NHR či —NR₂, přičemž R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky či aryly s 6 až 12 uhlíky, dále ketoximové skupiny —ON=CR₂ nebo aldoximové skupiny —OH=CHR, přičemž R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky, dále amidové skupiny



kde

R jsou alkyly s 1 až 10 uhlíky,

Z jsou skupiny X, Y nebo alkyl s 1 až 10 uhlíky či aryl s 6 až 12 uhlíky, přičemž alespoň jeden substituent Z musí být skupina X a alespoň jeden substituent Z musí být skupina Y,

n je 1 až 3,

p je 1 až 1000,

přičemž síťování hydrolyzovatelných skupin se provádí hydrolýzou a vzájemnou kondenzací.

2. Způsob kondenzačního síťování lineárních polymerů podle bodu 1 vyznačující se tím, že se zavádění hydrolyzovatelných skupin provádí chemickým roubováním.

3. Způsob kondenzačního síťování lineárních polymerů podle bodu 1 vyznačující se tím, že se hydrolyzovatelné skupiny roubují prostřednictvím nenasycených funkčních skupin, schopných reakce s radikály na polymerním řetězci, vznikající mechanochemicky a/nebo přidavkem sloučenin, tvořících radikály.

4. Způsob kondenzačního síťování lineárních polymerů podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že se síťování urychluje zvýšením relativní vlhkosti prostředí a přidavkem katalyzátorů hydrolytické kondenzace, jako solí organických kyselin, aminů a organických a anorganických kyselin.

5. Způsob kondenzačního síťování lineárních polymerů podle bodu 4 vyznačující se tím, že se síťování urychluje přidavkem donorů chemicky nebo fyzikálně vázané vody, jako molekulových sít, plniv, sloučenin s vázanou krystalovou vodou, uvolňující se při zvýšené teplotě.