



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 10 04 78

(21) PV 2323-78

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 15 04 82

198 720

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 F 110/06,
C 08 J 3/24

(75)
Autor vynálezu PÁLENÍK VOJTECH ing. CSc., CHODÁK IVAN ing. CSc., ROMANOV ANDREJ ing. DrSc.,
LAZÁR MILAN ing. DrSc. a BORSIG EBERHARD ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob zosietenia polypropylénu organickými peroxidmi

1

Vynález sa týka spôsobu zosietenia izotaktického alebo ataktického polypropylénu pomocou organických peroxidov. Zosietením sa u polypropylénu modifikujú jeho fyzikálne vlastnosti (napr. rozpustnosť, viskozita taveniny a niektoré pevnostné parametre), čo možno využiť na zlepšenie úžitkových vlastností výrobkov z polypropylénu.

Z polyolefínov sa v technickej praxi vo veľkej miere sietuje polyetylén, napr. pri výrobe káblov, zmršťovacích fólií a tepelne odolných výrobkov. Aplikácia teoretických a experimentálnych poznatkov zo sietenia polyetylénu na sietenie polypropylénu však nebola doteraz úspešná. Príčina je v tom, že polypropylén účinkom radikálových iniciátorov podlieha prevažne deštrukcii a vetveniu. Na stabilizáciu vznikajúceho makroradikálu voči deštrukcii, alebo na urýchlenie a uľahčenie vytvárania priečných väzieb sa v patentovej literatúre popisuje veľké množstvo látok rozličného typu. Najbežnejšie z nich sú viacfunkčné monoméry, z ktorých najpoužívannejšie sú dialylmaleát, divinylbenzén, dialylftalát, etylénglykoldimetakrylát, alylmetakrylát, trialkylcyanurát, deriváty pentaerytritolu atď. V niektorých prácach sa použili i jednofunkčné monoméry, ako kyselina akrylová a metakrylová. Existujú tiež vynálezy, v ktorých sa na vytvorenie siete v polypropylénovej matrici použili zmesi polypropylénu s kaučukmi, napr. polybutadiénom alebo butadién-styrénovým kopolymérom. Vo väčšine horeuvedených prípadoch sa na iniciáciu radikálových procesov použilo - žiarenie alebo UV žiarenie, pričom sa zlepšila tepelná odolnosť, pevnosť v ťahu, zvýšil sa obsah gélu a znížila sa schopnosť tečenia polyméru.

V niektorých prípadoch je možné dosiahnuť určité percento gélu aj bez použitia viac-funkčných monomérov alebo kaučukov. Takto sa zosietil polypropylén, a to radiačne alebo UV žiarením v prítomnosti senzibilizátora, napr. PCl_3 . Prehľad o sietovaní polyolefínov peroxidmi poskytuje práca R. Rado: Premenné reakcie polymérov budené peroxidmi, Alfa, Bratislava, 1970.

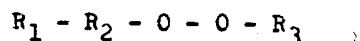
Organické peroxidy sa využívajú na iniciáciu zosietenia polypropylénu v podstatne menšej miere, ako žiarenie. Ako koagenty sa opäť používajú predovšetkým viacfunkčné monoméry; v niektorých prácach sa použila i síra, ktorá však pôsobí v tomto prípade tiež ako viac-funkčný monomér.

Práce, kde sa dosahuje vyšší stupeň zosietenia samotnými peroxidmi bez prídavku koagenta, sa v literatúre nevyskytujú. Niektorí autori dokonca popierajú možnosť zosietiť polypropylén len účinkom peroxidov.

Rozklad peroxidov v nízkej koncentrácii v polypropyléne sa dokonca využíva na zníženie molekulovej hmotnosti polyméru za účelom ľahšieho technologického spracovania (L. Ambrož a spol., čs. patent 108 866).

Zosietenie polypropylénu za použitia koagenta má viac nevýhod. Pridávanie koagenta jednak komplikuje technológiu sietovania, jednak modifikuje východzí polymér a tým do istej miery mení jeho charakter. Priečne väzby, vytvorené touto prídavnou látkou sa kvalitatívne odlišujú od väzieb, vytváraných rekombináciou makroradikálov polymérnej matrice. Napokon zlúčeniny, používané ako koagenty sú v prevažnej väčšine látky drahé, v mnohých prípadoch bežne na trhu nedostupné. Iné zapríčiňujú rôzne vedľajšie vplyvy, ako zafarbenie polyméru, alebo vznik zápachajúcich, či dokonca zdraviu škodlivých zlúčenín (napr. pri použití síry).

Uvedené nedostatky rieši predložený vynález, ktorého podstata spočíva v tom, že sa sietovanie polypropylénu uskutoční za prítomnosti peroxidov obecného vzorca



kde R_1 je vodík alebo alkylperoxylová skupina s počtom uhlíkov 1 až 4, R_2 je benzoylová alebo aralkylová skupina s jedným benzenovým jadrom a alkylovým reťazcom s 1 až 4 atómami uhlíka a R_3 je alkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka, aralkylová skupina s jedným benzenovým jadrom a alkylovým reťazcom s 1 až 4 atómami uhlíka alebo benzoylová skupina a koncentrácii peroxidu 3 až 18 hmotnostných % v rozmedzí teplôt od 413 do 473 K.

Východiskový polymér sa zosietuje vhodným organickým peroxidom pridaným v dostatočne vysokej koncentrácii, keď prevláda sietovanie nad degradačnou reakciou. Zmes pozostáva z 3 až 18 hmot. % peroxidu a sietuje sa v lise pri zvýšenej teplote a tlaku, čím sa získajú vulkanizáty s vysokým obsahom gélu. Pri tomto postupe nie je potrebné pridávať do zmesi látky, modifikujúce východzí polymér a na zosietenie polyméru možno použiť peroxidy dostupné na trhu, používané i pre iné účely. Polymér možno spracovať i vulkanizovať na bežných zariadeniach, používaných v technológii plastických látok.

Príklad I.

Do kadičky sa naváži 97 dielov práškoveho izotaktického polypropylénu (TF 411 bez

stabilizátora, výrobok n.p. Slovnaft), 3 d benzoylperoxidu a 70 d chloroformu. Zmes sa dôkladne zhomogenizuje a vysuší. Zo suchej práškovej zmesi sa vylisujú fólie hrúbky 0,1 až 1 mm pri 443 K, tlaku 10 MPa počas 10 minút. Obsah gélu sa stanoví viacnásobnou extrakciou vriacim xylénom do konštantnej hmotnosti a v tomto príklade je 14,7 %.

Príklad II.

Podľa postupu ako v príklade I. sa spracuje 92 d polypropylénu, 8 d benzoylperoxidu a 75 d chloroformu. Týmto spôsobom sa získa 39,0 % gélu.

Príklad III.

Do kadičky sa naváži 92 d polypropylénu, 8 d t-butylperbenzoátu a zmes sa dôkladne premieša. Zmes sa lisuje a extrahuje podľa postupu ako v príklade I. Obsah gélu bol v tomto príklade 69,9 %.

Príklad IV.

Podľa postupu ako v príklade I. sa spracuje 96 d polypropylénu, 4 d t-butylperbenzoátu a 75 d chloroformu. Takto sa získa 20,6 % gélu.

Príklad V.

Tak ako v príklade III. sa spracuje 86 d polypropylénu a 14 d t-butylperbenzoátu. Obsah gélu je 84,1 %.

Príklad VI.

Použije sa ataktický polypropylén (výrobok n.p. Slovnaft), ktorý sa prečistí viacnásobným prezrážaním metanolom z roztoku toluénu. Urobí sa roztok, pozostávajúci z 80 d polypropylénu, 18 d t-butylperbenzoátu a 1350 d chloroformu. Rozpúšťadlo sa vákuovo odparí, ďalej sa zmes spracuje ako v príklade I. Nerozpustný zvyšok po extrakcii je 64,2 %.

Príklad VII.

Tak, ako v príklade I. sa spracuje zmes z 86 d izotaktického polypropylénu, 14 d kumylperoxidu a 70 d chloroformu. Po temperácii v lise po dobu 30 min. pri 443 K a tlaku 12 MPa zostane po extrakcii nerozpustný zvyšok 59,6 %.

Príklad VIII.

Postupom ako v príklade I. sa pripraví zmes z 91 d polypropylénu, 9 d t-butylperbenzoátu a 75 d chloroformu. Zmes sa vulkanizuje v lise pri 413 K po dobu 60 min. pri tlaku 12 MPa. Po extrakcii zostane nerozpustný zvyšok 56,1 %.

Príklad IX.

Postupom ako príklad VIII., lenže podmienky temperácie sú 473 K po dobu 10 sek. pri tlaku 12 MPa. Nerozpustný podiel je 64,8 %.

Príklad X.

Postupom ako v príklade I. sa spracuje zmes, pozostávajúca z 86 d polypropylénu,

14 d bis (1,4-diterc. butylperoxy-diizopropyl)benzénu a 70 d chloroformu. Po temperácii 30 min. pri 443 K a extrakcii zostane nerozpustný zvyšok 79,6 %.

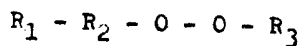
Príklad XI.

Postupom ako v príklade III. sa spracuje zmes, pozostávajúca zo 46 d polypropylénu, 8 d t-butylperbenzoátu a 46 d kaolínu. Obsah gélu v tomto príklade je 61 % v prepočte na množstvo východzieho polyméru.

Polypropylén, zosietený uvedenými postupmi možno využiť pri výrobe lisovaných výrobkov z izotaktického polypropylénu na zlepšenie termomechanických vlastností, pri výrobe polypropylénových vlákien na zlepšenie mechanických vlastností, najmä tvarovej stálosti a tiež pri využití ataktického polypropylénu ako elastoméru na zlepšenie fyzikálno-mechanických vlastností polyméru.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob sietovania polypropylénu organickými peroxidmi, vyznačujúci sa tým, že sietovanie sa uskutoční za prítomnosti peroxidov obecného vzorca



kde R_1 je vodík alebo alkylperoxylová skupina s počtom uhlíkov 1 až 4, R_2 je benzoylová alebo aralkylová skupina s jedným benzénovým jadrom a alkylovým reťazcom s 1 až 4 atómami uhlíka a R_3 je alkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka, aralkylová skupina s jedným benzénovým jadrom a alkylovým reťazcom s 1 až 4 atómami uhlíka alebo benzoylová skupina a koncentrácii peroxidu 3 až 18 hmotnostných % v rozmedzí teplôt od 413 do 473 K.