



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené

18 07 78

(21)

PV 4764 - 78

(40) Zverejnené

17 09 79

(45) Vydané

01 7 82

198 849

(11)

(B1)

(51) Int. Cl. ³ C 08 F 252/02

9/2 255/02

(75)
Autor vynálezu

C I T O V I C K Ý Pavol ing. CSc.,

M I K U L Á Š O V Á Darina doc.ing.DrSc.,

C H R Á S T O V Á Viera ing. CSc., B R A T I S L A V A

a M E J Z L Í K Jiří ing. CSc.,

B R N O

(54)

Spôsob chemickej modifikácie oxidovaného izotaktického polypropylénu

1

Vynález sa týka spôsobu chemickej modifikácie polypropylénových vlákien, fólií a prášku polárnymi monomérmi vo vodnej emulzii.

Pri doterajšej chemickej modifikácii polypropylénu sa zväčša iniciačné centrá modifikácie vytvárali radiačne, prídavkom nízkomolekulového peroxidu, oxidáciou ozónom alebo kyslíkom pri zvýšenej teplote, prípadne elektrickým výbojom. Prostredie reakcie bolo závislé od formy pomymerného materiálu a pracovalo sa zväčša v bloku, suspenzii, s monomérom v plynnej fáze alebo i v roztoku. Niektoré z uvedených spôsobov chemickej modifikácie majú značný rad nevýhod, z ktorých najväčšou je súčasná tvorba značného množstva homopolyméru. Z iných treba uviesť nutnosť používania komplikovaných polymerizačných systémov a často nákladnú prípravu iniciačných centier, vysokú teplotu reakcie a dlhé polymerizačné časy, prípadne nízku aktivitu používaných polymerizačných aktivátorov. Závažným nedostatkom býva tiež obtiažna separácia modifikovaného polypropylénu od homopolyméru, prípadne čistenie produktu od zvyškov polymerizačného systému. Výhodná chemická modifikácia polypropylénu polárnymi monomérmi vo vodnej emulzii za prítomnosti polymerizačného aktivátora, použiteľného ako pre polypropylénové fólie, vlákna, tak i pre prášok, nebola popísaná. Je však známe podľa autorského osvedčenia č.191042 z 27.12.1978, že je možné v emulzii modifikovať vodorozpusťnými monomérmi polypropylénový prášok, nie však vlákna a fólie.

198 849

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie oxidovaného izotaktického polypropylénu vo forme fólie, vlákna alebo prášku s obsahom hydroperoxidického kyslíka 0,002 až 0,02 hmotnostných % očkovaním polárnymi monomérmi zvolenými zo skupiny obsahujúcej kyselinu akrylovú, akrylamid, 2- resp. 4-vinylpyridín a 2,3-epoxipropylmetakrylát vo vodnom emulznom systéme a odfiltrovaním produktu od emulzie, vyznačujúci sa tým, že sa modifikácia prevádza pri teplotách do 30 °C po dobu 1 až 5 hodín pri pomere 50 až 200 hmotnostných dielov oxidovaného izotaktického polypropylénu na 100 hmotnostných dielov vyššie definovaného polárneho monoméru, pričom emulzný systém je vytvorený 1,9 až 22,9 hmotnostnými dielmi iónového alebo neiónového emulzátora, 730 až 1410 hmotnostnými dielmi vody, za prítomnosti, v prípade vodorozpusťných monomérov, vodorozpusťnej organickej fázy ako napríklad n-heptánu alebo etylacetátu v množstve 273 až 756 hmotnostných dielov a reakcia je aktivovaná 0,4 až 1,9 hmotnostnými dielmi heptahydrátu síranu železnatého a 0,6 až 2,5 hmotnostnými dielmi dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, resp. 0,9 až 1,1 hmotnostnými dielmi trietyléntetramínu.

Izotaktický polypropylén podľa vynálezu je oxidovaný pri izbovej teplote kyslíkom obsahujúcim ozón /12 mg O_3 dm^{-3} /, pričom obsah hydroperoxidického kyslíka pre práškový materiál je minimálne poriadku $2 \cdot 10^{-3}$, pre vlákna $1,10^{-2}$ a pre fólie $2 \cdot 10^{-2}$ %. Nízkooxidovaný polypropylénový prášok, a tak isto z neho pripravený modifikovaný polymér, sú v ďalšom tepelmechanicky spracovateľné bez uvoľňovania plynných produktov. Naoxidovaný polypropylén v polymerizačnom systéme pôsobí ako heterogénny iniciátor polymerizácie polárneho monoméru vo vodnej emulzii /pričom v prípade použitia vodorozpusťného monoméru je potrebná súčasná prítomnosť pomocnej vodorozpusťnej organickej fázy/ za prítomnosti polymerizačného aktivátora chelátového typu, zloženého z $FeSO_4$ a dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej resp. trietyléntetramínu, pričom sa pracuje pri teplotách do 30 °C. Úlohou chelátu, ktorého zloženie predstavuje koordinačne nasýtenú zlúčeninu, je rozkladať peroxidy viazané na polypropyléne, pričom vzniklé radikály, viazané na tuhú fázu sú iniciačnými centrami chemickej modifikácie. V systéme sa nachádzajúci emulgátor je relatívne nízkej koncentrácie, keďže jeho úlohou v systéme je sprostredkovať kontakt reagujúcich látok na povrchu polypropylénu. Za takýchto podmienok polymerizácia smeruje hlavne k tvorbe polyméru naviazaného na polypropylén. Tuhú fázu, obsahujúcu nezmenený polypropylén a polypropylén modifikovaný, možno oddeliť od emulzie odfiltrovaním; vo filtráte sa nachádza homopolymér a ostatné zložky polymerizačného systému. Zvyšky železa možno z tuhej fázy jednoducho vymyť, ak sa použije polymerizačný aktivátor zložený z $FeSO_4$ a dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, ktorý udržiava ión železa v roztoku i vo vyššom oxidačnom stupni. Pri použití alkalického aktivátora zloženého z $FeSO_4$ a trietyléntetramínu možno železo viazať pridaním štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej do systému na konci reakcie.

Spôsob chemickej modifikácie izotaktického polypropylénu vo forme fólie, vlákna a prášku polárnymi monomérmi podľa vynálezu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí : 100 hm.d. polypropylénovej fólie /hrúbka 0,17 mm, 0,02 % aktívneho kyslíka/, 0,4 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,6 hm.d. Chelatonu III /dvojsodná sol' kyseliny etyléndiamíntetraoctovej/, 2,5 hm.d. iónového emulgátora /Mersol H/, 730 hm.d. vody, 100 hm.d. destiláciou prečistenej kyseliny akrylovej a 273 hm.d. n-heptánu. Po uzavretí sa polymerizačná nádoba otáča vo vodnom termostate.

Polymerizácia prebieha pri 30 °C. Po určenom čase sa na sklenenom filtri zachytí tuhá fáza, obsahujúca nezmenený polypropylén a polypropylén modifikovaný kyselinou akrylovou, premyje sa vodou a vysuší. Jej zloženie sa vyjadrí v percente naviazanej kyseliny polyakrylovej v tuhej fáze. Po 1 hodínovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 14,5 % kyseliny polyakrylovej. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 7,5 % tvorí homopolymér.

Príklad 2

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 50 hm.d. polypropylénového vlákna /2,5 den/38 mm, 0,01 % aktívneho kyslíka/, 0,7 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,0 hm.d. Chelatonu III, 5,7 hm.d. neiónového emulgátora /Slovasol 2430/, 760 hm.d. vody, 100 hm.d. rekryštalizáciou prečisteného akrylamidu a 576 hm.d. etylacetátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 5 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 16,7 % polyakrylamidu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 4,2 % tvorí homopolymér.

Príklad 3

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 200 hm.d. práškoveho polypropylénu /0,002 % aktívneho kyslíka/, 1,1 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,9 hm.d. trietyléntetramínu, 22,9 hm.d. neiónového emulgátora /Slovasol 2430/, 1000 hm.d. vody a 100 hm.d. destiláciou prečisteného 4-vinylpyridínu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridajú do reakčnej zmesi 4 hm.d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 1,5 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 11,2 % poly-4-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 12,4 % tvorí homopolymér.

Príklad 4

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 200 hm.d. polypropylénovej fólie /hrúbka 0,17 mm, 0,02 % aktívneho kyslíka/, 1,1 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,9 hm.d. trietyléntetramínu, 3,9 hm.d. iónového emulgátora /myristan draselný/, 1200 hm.d. vody a 100 hm.d. destiláciou prečisteného 2-vinylpyridínu.

198 848

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 3. Po 1,5 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 14,2 % poly-2-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 13,0 % tvorí homopolymér.

Príklad 5

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 50 hm.d. polypropylénového vlákna /2,5 den/38 mm, 0,01 % aktívneho kyslíka/, 1,4 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,1 hm.d. trietyléntetramínu, 6,3 hm.d. iónového emulgátora /Mersol H/, 1410 hm.d. vody a 100 hm.d. destiláciou prečisteného 4-vinylpyridínu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa na konci polymerizácie pridá do reakčnej zmesi 5 hm.d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 4 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 26,5 % poly-4-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 11,7 % tvorí homopolymér.

Príklad 6

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 200 hm.d. práškoveho polypropylénu /0,002 % aktívneho kyslíka/, 1,9 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,5 hm.d. Chelatonu III, 1,9 hm.d. iónového emulgátora /Mersol H/, 1000 hm.d. vody a 100 hm.d. destiláciou prečisteného 2,3-epoxypropylmetakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 5 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 16,2 % naviazaného poly-2,3-epoxypropylmetakrylátu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 8,2 % tvorí homopolymér.

Pripravený modifikovaný polypropylén uvádzaným spôsobom možno jednoducho zbaviť zvyškov polymerizačného systému, čo má význam najmä v prípade práškoveho materiálu, ktorý je určený na ďalšie spracovanie. Práškový materiál je minimálne pooxidovaný, pričom po polymerizácii obsah aktívneho kyslíku v ňom podstatne poklesne. Keďže nedochádza ani k zosieteniu naviazaných vetiev, sú vytvorené podmienky pre ďalšiu uvažovanú operáciu s ním. Vlákná a fólie môžu mať vyšší obsah peroxidov, keďže sa ďalšia tepelná úprava neuvažuje. Na možnosti bezprostredného technicky a ekonomicky výhodného použitia vynálezu okrem uvedeného poukazuje viacero skutočností : Ide o jednoduchý málokomponentný polymerizačný systém s relatívnou necitlivosťou na stopy kyslíka na začiatku reakcie /vplyvom prítomnosti reaktívneho chelátu kovu/, v ktorom sa dosahujú vysoké polymerizačné rýchlosti pri nízkej teplote, pričom produkt je ľahko, vo forme heterogénnej fázy, izolovateľný od ostatných zložiek polymerizačného systému, vrátane malého množstva vznikajúceho homopolyméru. Naviazané vetvy polárneho monoméru hydrofilizujú povrch polypropylénu, čím ovplyvňujú priamo jeho vyfarbovaciu schopnosť a zlepšujú jeho antistatické vlastnosti. Môžu byť i centrom ďalších polyméranalogických premien vedúcich k viazaniu látok so stabilizačným, biologickým a iným účinkom. Takto fixované látky na práškový polypropylén sa môžu vo forme koncentráту miešať do polypropylénu, vlákna a fólie možno použiť priamo. So zavedením vynálezu nie sú

spojené vo výrobe nákladné investície a nevyžaduje sa ani zmena v oblasti výrobných režimov, používaných pri výrobe komerčných polymérov emulznou polymerizáciou.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob chemickej modifikácie oxidovaného izotaktického polypropylénu vo forme fólii, vlákien a prášku s obsahom hydroperoxidického kyslíka 0,002 až 0,02 hmotnostných % očkovaním polárnymi monómérmi zvolenými zo skupiny obsahujúcej kyselinu akrylovú, akrylamid, 2-resp. 4- vinylpyridín a 2,3-epoxipropylmetakrylát vo vodnom emulznom systéme a odfiltrovaním produktu od emulzie, vyznačujúci sa tým, že sa modifikácia prevádza pri teplotách do 30 °C po dobu 1 až 5 hodín pri pomere 50 až 200 hmotnostných dielov oxidovaného izotaktického polypropylénu na 100 hmotnostných dielov vyššie definovaného polárneho monoméru, pričom emulzný systém je vytvorený 1,9 až 22,9 hmotnostnými dielmi iónového alebo neiónového emulzátora, 730 až 1410 hmotnostnými dielmi vody, za prítomnosti, v prípade vodorozpusťných monomérov, vodonerozpustných organických fáz, ako napríklad n-heptánu alebo etylacetátu v množstve 273 až 756 hmotnostných dielov a reakcia je aktivovaná 0,4 až 1,9 hmotnostnými dielmi heptahydrátu síranu železnateho a 0,7 až 2,5 hmotnostnými dielmi dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, resp. 0,9 až 1,1 hmotnostnými dielmi trietylén-tetramínu.