



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

198 848

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 07 78

(21) PV 4763 - 78

(51) Int. Cl.³ C 08 F 252/02

255/02

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 01 7 82

(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 polyetylénu

1

Vynález sa týka spôsobu chemickej modifikácie polyetylénových fólií a prášku polárnymi monomérmi vo vodnej emulzii.

Pri doterajšej chemickej modifikácii polyetylénu bol polymérny materiál buď vo forme filmu alebo membrán, v niektorých prípadoch prášku. K reakcii dochádzalo v prostredí vody, v bloku alebo roztoku. Prevažná väčšina polymerizácií bola iniciovaná vplyvom tvrdého žiarenia, vplyvom vytvorených peroxidov na polyetyléne žiarením alebo oxidáciou ozónom, použitím ultrazvuku alebo nízkomolekulového peroxidu. K rozkladu peroxidu polyméru často napomáhala prítomnosť FeSO_4 . Niektoré z uvedených spôsobov modifikácie majú nevýhodu najmä v tom, že nemožno účinne zamedziť nežiadúcu tvorbu homopolyméru, ktorý je okrem iného obtiažne odstrániteľný z produktu, včetně ostatných zložiek polymerizačného systému. Ďalej ide o používanie pomerne vysokých teplôt pri polymerizácii a dlhého času reakcie. Polymerizačné systémy sú často mnohozložkové a obtiažne regulovateľné, prípadne použité aktivátory polymerizácie sú nepresvedčivo účinné z hľadiska ovplyvnenia tvorby hlavného produktu. Výhodná modifikácia polyetylénu v prášku alebo vo forme fólii polárnymi monomérmi vo vodnej emulzii za prítomnosti polymerizačného aktivátora typu, nebola popísaná.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie oxidovaného polyetylénu vo forme fólie alebo prášku, s obsahom hydroperoxidického kyslíka 0,003 až 0,02 hmotnostných % očkovaním polárnymi monomérmi zvolenými zo

198 848

skupiny obsahujúcej kyselinu akrylovú, akrylamid, 2- resp. 4- vinylpyridín a 2,3 - epoxy-propylmetakrylát vo vodnom emulznom systéme a odfiltrovaním produktu od emulzie, vyznačujúci sa tým, že sa modifikácia prevádza pri teplotách od 30 °C po dobu 1 až 3 hodín pri pomere 100 až 500 hmotnostných dielov oxidovaného polyetylénu na 100 hmotnostných dielov vyššie definovaného polárneho monoméru, pričom emulzný systém je vytvorený z 1,5 až 9,7 hmotnostných dielov iónového, alebo neiónového emulgátora, 500 až 3000 hmotnostných dielov vody, za prítomnosti, v prípade vodorozpusťných monomérov, vodonerozpustnej organickej fázy, ako napríklad chloroformu alebo benzénu v množstve 307 až 443 hmotnostných dielov a reakcia je aktivovaná 0,3 až 2,8 hmotnostnými dielmi heptahydrátu síranu železnatého a 0,4 až 1,8 hmotnostnými dielmi dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamintetraoctovej, resp. 0,9 až 2,2 hmotnostnými dielmi trietyléntetramínu.

Polyetylén je oxidovaný pri izbovej teplote kyslíkom obsahujúcim ozón o koncentrácii 12 mg.dm⁻³. Obsah hydroperoxidického kyslíka v práškovom materiáli je minimálne 3.10⁻³, pre fólie 2.10⁻² %. Práškový polyetylén i jeho modifikovaná forma sú tepelne-mechanicky spracovateľné bez uvoľňovania plynných produktov. Naoxidovaný polyetylén sa podľa vynálezu používa ako heterogénny iniciátor polymerizácie polárneho monoméru vo vodnej emulzii /pri polymerizácii vodorozpusťného monoméru je potrebná súčasná prítomnosť vodonerozpustnej organickej fázy/, pričom reakciu urychľujú cheláty kovov prechodného pocenstva, čo o.i. dovoľuje používať relatívne nízke polymerizačné teploty do 30 °C. Použité cheláty sú zložené z FeSO₄ a chelatačného činidla ako dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej, resp. trietyléntetramín vo vzájomnom pomere, zodpovedajúcom koordinačne nasýtenej zlúčenine. Tieto látky účinne rozkladajú peroxidy polyetylénu i pri nízkej teplote, čím sa vytvárajú iniciačné centra polymerizácie. Výsledkom tejto redoxnej reakcie a ostatných podmienok je polymerizácia, vedúca prevažne k tvorbe naviazaného polyméru. Tejto reakcii sú tiež priaznivé nízke koncentrácie emulgátora, ktorý iba sprostredováva kontakt komponent na povrchu polyetylénu. Tuhú fázu, obsahujúcu nezmenený polyetylén a polyetylén modifikovaný, možno od emulzie oddeliť odfiltrovaním, pričom vo filtráte sa okrem homopolyméru nachádzajú i zostávajúce zložky systému. Zvyšky železa možno z tuhej fázy jednoducho vymyť ak sa použil aktivátor FeSO₄ - dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej, ktorý i vo vyššom oxidačnom stupni železa je rozpustný. Ak sa použije alkalický chelát FeSO₄ - trietyléntetramín, je výhodné po skončení reakcie pridávať do polymerizačného systému na viazanie železa štvorsodnú soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej.

Spôsob chemickej modifikácie polyetylénových fólií 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.práškového polyetylénu /0,003 % aktívneho kyslíka/, 0,3 hm.d. FeSO₄. 7H₂O, 0,4 hm.d. Chelatonu III /dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej/, 6,9 hm.d. neiónového emulgátora /Slovasol 2430/, 500 hm.d. vody, 100 hm.d. rekryštalizáciou

prečisteného akrylamidu a 443 hm.d. chloroformu. Po uzavretí sa polymerizačná nádoba otáča vo dvodnom termostate.

Polymerizácia prebieha pri 30 °C. Po jej skončení sa na sklenenom filtri zachytí tuhá fáza, obsahujúca nezmenený polyetylén a polyetylén modifikovaný, premyje sa voľou a vysuší. Jej zloženie sa vyjadrí v percente naviazaného polyakrylamidu v tuhej fáze. Po 1 hodinovej reakcii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 14,4 % polyakrylamidu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 6,6 % tvorí homopolymér.

Príklad 2

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 100 hm.d. polyetylénovej fólie /hrúbka 0,05 mm, 0,02 % aktívneho kyslíka/, 0,4 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 hm.d. Chelatanu III, 1,5 hm.d. iónového emulgátora /Mersol H/, 590 hm.d. vody, 100 hm.d. destiláciou prečistenej kyseliny akrylovej a 307 hm.d. benzénu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 1 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 29,9 % naviazanej kyseliny polyakrylovej. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 5,8 % tvorí homopolymér.

Príklad 3

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 200 hm.d. práškoveho polyetylénu /0,003 % aktívneho kyslíka/, 1,1 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,9 hm.d. trietyléntetramínu, 5 hm.d. iónového emulgátora /Mersol H/, 1400 hm.d. vody a 100 hm.d. destiláciou prečisteného 2-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 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 18,6 % poly-2-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 14,9 % tvorí homopolymér.

Príklad 4

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 500 hm.d. polyetylénovej fólie /hrúbka 0,05 mm, 0,02 % aktívneho kyslíka/, 2,8 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,2 hm.d. trietyléntetramínu, 9,7 hm.d. iónového emulgátora /myristan draselný/ 3000 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 11 hm.d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 1 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 14,5 % poly-4-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 13,7 % tvorí homopolymér.

Príklad 5

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí : 200 hm.d práškoveho polyetylénu /0,003 % aktívneho kyslíka/, 1,3 hm.d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,8 hm.d. Chelatonu III, 2,9 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 3 hodinovej polymerizácii izolovaná tuhá fáza obsahuje 19,4 % naviazaného poly-2,3-epoxypropylmetakrylátu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 9,8 % tvorí homopolymér.

Keďže modifikovaný polyetylén uvádzaným spôsobom vytvára v polymerizačnom systéme heterogénnu fázu, možno ju izolovať a zbaviť zvyškov železa a iných komponentov jednoduchým pŕifiltrovaním a nasledovným premytím. Význam tohoto možno oceniť najmä pre práškový materiál, ktorý je určený pre ďalšie spracovanie. Jedinou zložkou, ktorú ešte tuhá fáza po polymerizácii obsahuje, sú zbývajúce peroxidy; polymér ich však obsahuje také malé množstvo /je minimálne oxidovaný a podstatná časť peroxidov sa rozloží počas polymerizácie/, že pri spracovaní neuvoľňuje plynné produkty a nepozoruje sa zvýšená degradácia. Takisto sa nepozorovala tvorba gélu vplyvom zoistenia naviazaných vetiev, Tieto skutočnosti sú menej významné pre modifikované fólie, u ktorých sa predpokladá, že v ďalšom nebudú natolko tepelne a mechanicky namáhané. Možnosť bezprostredného, technicky a ekonomicky výhodného použitia vynálezu, okrem uvádzanej ľahkej separácie produktu, podporujú i iné skutočnosti: pracuje sa v jednoduchom polymerizačnom systéme ktorý je vplyvom prítomnosti reaktívneho chelátu na začiatku reakcie málo citlivý na stopy kyslíka; polymerizácia prebieha pri nízkej teplote značnou rýchlosťou, pričom homopolyméru sa tvorí relatívne malé množstvo, čo sa docieľuje použitím účinných polymerizačných aktivátorov. Modifikácia polyetylénu podľa vynálezu, očkovaním polárnymi monomérmi mu pri účinnej hydrofilizácii dáva vlastnosti reaktívneho polyméru. Zvýšená hydrofilnosť polyetylénu zabezpečuje možnosť jeho vyfarbovania a zlepšuje jeho antistatické vlastnosti. Naviazané reaktívne skupiny môžu byť centrom polyméranalogických premien vedúcich k fixácii látok so stabilizačným, biologickým a iným účinkom. V prípade práškoveho materiálu sa modifikovaný polyetylén môže pridávať ako koncentrát fixovanej reaktívnej zložky do polyetylénu pred jeho spracovaním. So zavedením vynálezu nie sú spojené vo výrobnom sektore nákladné investície a nevyžaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov, používaných pri výrobe komerčných polymérov emulznou polymerizáciou.

P R E D M E T V Y N Á Ľ E Z U

Spôsob chemickej modifikácie oxidovaného polyetylénu vo forme fólie alebo prášku, s obsahom hydroperoxidického kyslíka 0,003 až 0,02 hmotnostných % očkovaním polárnymi monomérmi zvolenými zo skupiny obsahujúcej kyselinu akrylovú, akrylamid, 2- resp.4-vinylpyridín a 2,3 - epoxypropylmetakrylát vo vodnom emulznom systéme a odfiltrovaním produktu

od emulzie, vyznačujúci sa tým, že sa modifikácia prevádza pri teplotách od 30 °C po dobu 1 až 3 hodín pri pomere 100 až 500 hmotnostných dielov oxidovaného polyetylénu na 100 hmotnostných dielov vyššie definovaného polárneho monoméru, pričom emulzný systém je vytvorený z 1,5 až 9,7 hmotnostných dielov iónového, alebo neiónového emulgátora, 500 až 3000 hmotnostných dielov vody, za prítomnosti, v prípade vodorozpustných monomérov, vodonerostnej organickej fázy, ako napríklad chloroformu alebo benzénu v množstve 307 až 443 hmotnostných dielov a reakcia je aktivovaná 0,3 až 2,8 hmotnostnými dielmi heptahydrátu síranu železnatého a 0,4 až 1,8 hmotnostnými dielmi dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamín-tetraoctovej, resp. 0,9 až 2,2 hmotnostnými dielmi trietyléntetramínu.