



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07.V.1966 (P 114 469)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 18.III.1968

64, 27/00
Kl. 39 ~~5781~~

MKP C 08 f 27/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Andrzej Bukowski, doc. dr Stanisław Porejko

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych), Warszawa (Polska)

Sposób modyfikacji powierzchniowej polietylenu zwiększający przyswajalność barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji powierzchniowej polietylenu pozwalający na powierzchniowe jego barwienie zwłaszcza barwnikami zasadowymi.

Polietylen będący bez wątpienia jednym z najbardziej rozpowszechnionych tworzyw sztucznych nie daje barwić się powierzchniowo. Wśród szerokiej gamy zastosowań polietylenu znajduje się wiele takich jak na przykład wyrób folii, przy których możliwość barwienia powierzchniowego znacznie zwiększa zakres stosowania i walory użytkowe wyrobu. Dotychczas znane metody przygotowania polietylenu do barwienia powierzchniowego polegały najczęściej na szczepieniu radiacyjnym, szeregu monomerów między innymi winylopirydyny, alliloaminy, kwasu metakrylowego lub akrylowego. Znane są również metody polegające na traktowaniu powierzchni polietylenu przeznaczonego do barwienia mieszaniną ozonu z tlenkami azotu, chlorem gazowym lub roztworem dwuchromianu potasu w stężonym kwasie siarkowym. Polietylen w postaci folii można też przygotować do barwienia przez poddanie go działaniu wyładowań elektrycznych przy napięciach rzędu kilkudziesięciu tysięcy volt.

Sposób według wynalazku umożliwia ominięcie metod wymagających stosowania źródeł radiacji, wysokich napięć a także silnie toksycznych gazów jak wymienione poprzednio tlenki azotu. Ważną zaletą wynalazku jest możliwość barwienia za-

2

równio folii jak i innych wyrobów gotowych. Polietylen modyfikowany według wynalazku daje się barwić powierzchniowo barwnikami, zwłaszcza zasadowymi, w prosty i znany sposób, a mianowicie z kąpieli wodnych.

Modyfikację polietylenu sposobem według wynalazku przeprowadza się w dwu etapach. W pierwszym przeznaczony do barwienia przedmiot poddaje się w temperaturze pokojowej działaniu mieszaniny tlenu z ozonem, o zawartości ozonu powyżej 1%, w czasie od jednej do kilkunastu godzin. Stężenie ozonu oraz czas oddziaływania zależy od rodzaju polietylenu oraz od kształtu przedmiotu i ustalany jest doświadczalnie. W etapie tym uzyskuje się powierzchniowe utlenienie polietylenu umożliwiające dobre przeprowadzenie reakcji z C_3O_2 . Zaznaczyć należy, że utlenianie obniża znacznie rozpuszczalność polietylenu w rozpuszczalnikach organicznych w temperaturach podwyższonych.

Drugim etapem modyfikacji jest przeprowadzenie reakcji między utlenioną powierzchnią polietylenu a podtlenkiem węgla. W tym celu przeznaczony do barwienia przedmiot poddaje się działaniu roztworu podtlenku węgla w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

Stężenie podtlenku węgla oraz czas reakcji dobiera się doświadczalnie w zależności od tempe-

ratury reakcji i wielkości powierzchni modyfikowanego przedmiotu polietylenowego.

Celem uniknięcia powstawania większych ilości homopolimeru podtlenku węgla należy dbać aby użyty rozpuszczalnik był możliwie suchy a temperatura reakcji nie przekraczała $+60^{\circ}\text{C}$. Po zakończeniu reakcji modyfikowany przedmiot myje się suchym acetonem i suszy w atmosferze powietrza w podwyższonej temperaturze celem ewentualnego usunięcia resztek spęczniającego polimer rozpuszczalnika.

Drugi etap modyfikacji polega na rozłożeniu grup nadtlenkowych oraz wodoronadtlenkowych i przyłączeniu w utworzonych w ten sposób aktywnych miejscach łańcucha, cząsteczek podtlenku węgla.

Modyfikowany powierzchniowo sposobem według wynalazku polietylen nadaje się do barwienia z kąpieli wodnej zarówno bezpośrednio po reakcji jak i w okresie późniejszym. Modyfikowane folie polietylenowe przechowywane w temperaturze pokojowej zachowywały dobrą zdolność przyswajania barwnika przez kilka miesięcy. Sposób postępowania według wynalazku objaśniono na podanych niżej przykładach.

Przykład I. 3 g folii z polietylenu wysokociśnieniowego, o grubości 0,03 mm o powierzchni około 2150 cm² umieszczono w szklanej płuczce gazowej przez którą przepuszczono w czasie 1 godziny około 8 litrów mieszaniny tlenu z ozonem o zawartości ozonu około 3,5%, w temperaturze $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Następnie ozonowaną folię po usunięciu z niej pod próżnią resztek zaabsorbowanych gazów umieszczono na przeciąg 48 godzin w 100 g 10%/o-owego roztworu podtlenku węgla w suchym

ksylenie, w temperaturze $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Po reakcji folię myto przez $\frac{1}{2}$ godziny zanurzając w acetonie w temperaturze pokojowej i suszono w temperaturze 50°C w czasie 1 godziny. Tak modyfikowaną folię przechowywano w temperaturze pokojowej przez okres 12 tygodni. Folię barwiono przez ogrzewanie w roztworze wodnym zieleni malachitowej, w temperaturze 70°C w czasie $\frac{1}{2}$ godziny. Uzyskano jednolite, zielone, transparentowe zabarwienie folii.

Przykład II. Kształtkę próbną z polietylenu niskociśnieniowego o wymiarach $4 \times 6 \times 55$ mm, to jest o powierzchni 11,48 cm², poddano działaniu mieszaniny ozonu z tlenem o zawartości 3% ozonu w temperaturze $10^{\circ} \pm 2$, w czasie 3 godzin. Następnie umieszczono kształtkę w kolbie stożkowej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zawierającej 30 g 3%-owego roztworu podtlenku węgla w toluenie. Zawartość kolbki ogrzewano do temperatury $50^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ w czasie 3 godzin. Kształtkę odmytą i wysuszoną jak w przykładzie I, poddano barwieniu fioletem gencjanowym w kąpieli wodnej. Uzyskano jednolite fioletowe zabarwienie kształtki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji powierzchniowej polietylenu zwiększający przyswajalność barwników, zwłaszcza zasadowych, drogą reakcji powierzchniowej na poddanych ozonowaniu wyrobach, **znamienny tym**, że na ozonowaną powierzchnię polietylenu działa się roztworami podtlenku węgla w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.