



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243 996

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 01 84
(21) PV 638-84

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/50,
C 08 F 10/06

(40) Zveřejněno 17 09 85
(45) Vydáno 01 07 88

(75) STOKLASA KAREL ing.CSc., GOTTWALDOV; HAGEN VLADISLAV ing.CSc., VSETÍN;
Autor.vynálezu TOMIS FRANTIŠEK doc.ing.CSc., OTROKOVICE; ZÁMORSKÝ ZDENĚK ing.CSc., GOTTWALDOV;
HCJŽÁK MILOŠ ing.; JUŠČÍK MIKULÁŠ ing.;
KOPČOK ANDREJ PhDr.CSc., BRATISLAVA

(54) Způsob intenzivní degradace polypropylenu
a/nebo kopolymerů propylénu

Způsob intenzivní degradace polypropylenu a/nebo kopolymerů propylénu s jinými monomery, která může být případně spojena s doplňkovými reakcemi, např. oxidačními. Podstata tohoto způsobu degradace, který je založen na působení tepla a případně též dalších degradačních faktorů, jako např. přidavek iniciátoru degradace (degradantu) nebo působení záření, spočívá v tom, že degradovaný polymer se ve stavu taveniny ohřívá na degradační teplotu v extrémně tenké vrstvě, s výhodou o tloušťce 0,3 až 3 mm, jejíž povrch je v průběhu degradačního procesu s výhodou neustále obnovován mícháním. Způsob je vhodný především u těch aplikací, kde je třeba provést řízené snížení průměrné molekulové hmotnosti - např. při přípravě polymerních materiálů vhodných pro elektrostatické nanášení s následující fixací teplem.

Vynález se týká způsobu intenzivní degradace polypropylenu a/nebo kopolymerů propylenu s jinými monomery, která může být případně spojena s doplňkovými reakcemi, např. oxidačními. Způsob degradace podle vynálezu je vhodný především u těch aplikací, kde je třeba provést řízené snížení průměrné molekulové hmotnosti.

V současné době je známa celá řada různých způsobů degradace polypropylenu, popř. kopolymerů propylenu s jinými monomery, při čemž je možno říci, že tyto jednotlivé degradační postupy byly a jsou vypracovávány na základě požadavků kladených na výsledný produkt degradace. Jako degradační faktory se u těchto postupů uplatňují především teplo, záření (ultrafialové a ionizační), mechanické namáhání, přídavek iniciátoru degradace (degradantu), apod., případně vzájemné kombinace některých z těchto faktorů.

Je znám např. způsob degradace polypropylenu ohřevem na teplotu minimálně 160 °C v atmosféře dusíku, za přídavku 5 hmot. % fluoridu boritého. Tímto postupem se získá směs polymerních produktů s nižší průměrnou molekulovou hmotností, které neobsahují fluor ani bór a mají úměrně vyšší index toku taveniny než původní polymer. Teplota tání se tímto postupem degradace prakticky nezmění.

Za přítomnosti chelátů kovů IV. b podskupiny periodického systému a hliníku vznikají ohřevem amorfního polypropylenu na teplotu 300 °C v atmosféře dusíku kvantitativně olefiny s 9 až 15 atomy uhlíku v řetězci, za normálních podmínek tekuté.

Jiný způsob degradace polypropylenu je založen na působení ionizačního a ultrafialového záření. Při této degradaci vzniká současně nerozpustný gel a nízkomolekulární polypropylen, při čemž průběh degradace lze dále do značné míry ovlivnit volbou atmosféry obklopující degradovaný polymer. Probíhá-li ozáření v atmosféře obsahující kyslík, nastává normální oxidační destrukce; v inertní atmosféře potom probíhá degradace, projevující se prostým zvyšováním indexu toku taveniny.

Jak naznačuje již předchozí postup, jsou u polypropylénu vedle prosté degradace rozšířeny rovněž způsoby degradace spojené s doplňkovými reakcemi, především pak reakcemi oxidačními. Je popsán např. způsob oxidace polypropylénu molekulárním kyslíkem za tlaků vyšších než 0,1 MPa v roztoku organických rozpouštědel při relativně nízkých teplotách. Poněvadž však použití organických rozpouštědel má z technického hlediska celou řadu nevýhod (zvýšené provozní náklady, zhoršení pracovního prostředí, nebezpečí požáru, apod.), využívá se ve větší míře postupů oxidace probíhajících za vyšších teplot, popř. delší dobu - např. při teplotách 310 až 480 °C a reakční době 30 minut, nebo při teplotě 240 °C a reakční době 5 hodin.

Pro urychlení oxidační degradace se mohou přidávat aktivní přísady (degradanty) - např. na bázi peroxidů.

Podstatná nevýhoda všech výše uvedených způsobů degradace spočívá v jejich značně omezené použitelnosti. Toto omezení, dané malou efektivností známých degradačních postupů, charakterizuje na jedné straně maximálně dosažitelný stupeň degradace, který není pro některé aplikace (např. přípravu polymerů pro zvláknování) vyhovující a na straně druhé pak potřebné extrémní reakční podmínky - dlouhé reakční doby, vysoké teploty a tlaky. Je zřejmé, že tyto faktory se potom přímo promítají dále - např. v nepřiměřených energetických nárocích, složitých opatřeních k zajištění bezpečnosti práce apod. Rovněž řízení

degradace z hlediska regulování dosaženého stupně degradace je značně obtížné, mnohdy dokonce až nemožné.

Určité zlepšení v tomto směru přináší způsob degradace polypropylénu ve šnekovém vytlačovacím stroji, používaný v průmyslovém měřítku při přípravě taveniny pro zvláknování. Jedná se v podstatě o tepelně-mechanickou degradaci za omezeného oxidačního spolupůsobení vzdušného kyslíku. Tímto postupem degradace, do určité míry ovladatelné režimem vytlačovacího stroje, lze snížit průměrnou molekulovou hmotnost polypropylénu tak, že index toku taveniny vzroste z původní hodnoty cca 3 g/10 min. na hodnotu kolem 20 g/10 min. Teplota tání však zůstává i při tomto relativně značném zvýšení indexu toku taveniny prakticky nezměněná. Z této skutečnosti jasně vyplývá, že i tento, v současné době nejefektivnější způsob degradace polypropylénu, v principu zachovává hlavní nevýhodu všech dříve popsanych způsobů. Ke zlepšení situace v tomto směru nepřispívá ani eventuelní přídavek iniciátorů degradace na bázi peroxidů. Tímto zásahem se pouze urychlí degradační proces, avšak výsledný produkt se příliš nezmění - opět se jedná o polymer, který má ve srovnání s výchozím materiálem vyšší index toku taveniny, ale prakticky stejnou teplotu tání.

Z výše uvedeného rozboru vyplývá, že podstatnější změny teploty tání polypropylénu, resp. kopolymerů propylénu, jsou zcela kategoricky podmíněny hlubšími změnami jeho průměrné molekulové hmotnosti, a tedy nutně i formulací nového způsobu degradace.

K vyřešení tohoto problému do značné míry přispívá způsob intenzivní degradace polypropylénu a/nebo kopolymerů propylénu podle vynálezu. Podstata tohoto způsobu degradace, který je založen na působení tepla a případně též dalších degradačních faktorů, jako jsou např. přídavek iniciátoru degradace (degradantu) nebo působení záření, spočívá v tom, že degradovaný po-

lymer se ve stavu taveniny ohřívá na degradační teplotu v extrémně tenké vrstvě, s výhodou o tloušťce 0,3 až 3 mm, jejíž povrch je v průběhu degradačního procesu s výhodou neustále obnovován mícháním.

Účinnost procesu intenzivní degradace, prováděného způsobem podle vynálezu, je možno dále zvýšit tím, že vnější atmosférou obklopující povrch degradované vrstvy polymeru bude atmosféra aktivní z hlediska možnosti vzniku a průběhu doplňkových reakcí, především pak atmosféra umožňující reakce oxidační.

Hlavní výhoda způsobu degradace podle vynálezu spočívá ve srovnání s doposud známými způsoby především v podstatném zvýšení účinnosti degradace. Tato skutečnost se z praktického hlediska projevuje v tom, že způsobem degradace podle vynálezu je možno získat produkty s výrazně nižší teplotou tání, než mel výchozí polymer - např. polypropylén s původní teplotou tání 166 °C je možno degradovat až na produkt o teplotě tání 90 °C; kopolymer etylén - propylén s původní teplotou tání 165 °C lze degradovat až na produkt o teplotě tání 85 °C. Při tom je možno i při této vysoké účinnosti proces degradace řídit - např. intenzitou míchání vrstvy degradovaného polymeru. Toto neumožňuje žádný z doposud známých způsobů degradace. Měli být totiž u stávajících postupů degradace proces alespoň minimálně ovladatelný, lze připravit, jak již bylo uvedeno, jen produkty, jejichž teplota tání se pouze minimálně liší od teploty tání výchozího polymeru (i když při tom může dojít i k relativně značnému zvýšení indexu toku taveniny).

Příčinou podstatně vyšší účinnosti způsobu degradace podle vynálezu je skutečnost, že vzhledem k malé tloušťce vrstvy degradovaného polymerního materiálu jsou do značné míry elimino-

vány jak negativní vlivy nízké tepelné vodivosti polymeru, tak i pomalu probíhajících difuzních dějů, které jsou hlavními příčinami nízké účinnosti degradace ve hmotě. Je zřejmé, že zvýšení účinnosti degradace, které může být navíc ještě zvýrazněno mícháním vrstvy degradovaného polymeru, má i přímý ekonomický dopad, zejména pokud jde o snížení energetické náročnosti degradačního procesu. Vzhledem k tomu, že prohřev materiálu v tenké vrstvě je velmi rychlý, není třeba uvažovat s teplotním gradientem - při exotermní reakci probíhá proces v tenké vrstvě prakticky izotermně. V důsledku toho je degradace v celé vrstvě rovnoměrná a distribuce molekulových hmotností získaných produktů je tedy podstatně užší než u produktů vznikajících doposud známými degradačními postupy. Celý proces je navíc možno v důsledku jeho rovnoměrného průběhu v celé vrstvě snadněji regulovat nastavením podmínek degradace tak, aby vznikaly produkty požadovaných fyzikálních vlastností. Možnost citlivého ovlivnění průběhu procesu vnějšími podmínkami a homogenita vznikajících produktů má z praktického hlediska velký význam především u těch aplikací, kde je třeba nezbytně získat produkty s velmi úzkou distribucí molekulových hmotností - např. při přípravě polymerních materiálů vhodných pro zvlákňování.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

Příklad 1

Polypropylén o teplotě tání 166°C a indexu toku taveniny $5\text{ g}/10\text{ min.}$ (typu Tatren TE 451) byl ve stavu taveniny zahříván ve stacionární vrstvě o tloušťce $0,5\text{ až }1\text{ mm}$ na teplotu 240°C . Termodegradace byla prováděna při atmosférickém tlaku a za přístupu vzduchu. Po 25 hodinách ohřevu byl získán produkt s teplotou tání kolem 90°C a velmi vysokým (používanými zkouškami neměřitelným) indexem toku taveniny.

Při degradaci v neustále míchané vrstvě taveniny byl za stejných podmínek připraven produkt stejných vlastností za 20 až 30 minut.

Poznámka: termodegradace ve stacionární vrstvě byla realizována roztavením a následným ohřevem vrstvy práškového polypropylénu na podložce s vyvýšenými okraji, uložené v uzavřeném, vzduchem vyplněném prostoru, který byl vyhříván na výše uvedenou teplotu.

Termodegradace v míchané vrstvě byla realizována následovně: na povrch válce s vodorovnou osou rotace byl nanesen práškový polypropylén a roztaven. Vzniklá vrstva taveniny byla pak na povrchu válce, který v průběhu degradačního procesu neustále rotoval, promíchávána jedním nebo soustavou více stacionárních hřebenů, uložených rovnoběžně nebo mírně mimoběžně vzhledem k ose válce.

Příklad 2

Kopolymer etylén - propylén o teplotě tání 165°C a indexu toku taveniny $0,8 \text{ g}/10 \text{ min.}$ (typu Mosten 52 217) byl ve stavu taveniny zahříván ve stacionární vrstvě o tloušťce $0,5 \text{ až } 1 \text{ mm}$ na teplotu 180°C . Termodegradace byla prováděna při atmosférickém tlaku a za přístupu vzduchu. Po 17 hodinách ohřevu byl získán produkt s teplotou tání kolem 85°C a velmi vysokým (neměřitelným) indexem toku taveniny.

Při přídatku 2 hmot. % iniciátoru degradace - dikumylperoxidu bylo za stejných podmínek dosaženo stejného výsledku za 30 min.

Stejně tak při ozařování vrstvy taveniny v průběhu degradace vysokotlakou rtuťovou výbojkou proběhla za stejných podmínek a se stejným výsledkem degradace za 2 hodiny.

Ze shrnutí výsledků výše uvedených příkladů vyplývá, že způsob intenzivní degradace podle vynálezu umožňuje získat degradací polypropylénu a/nebo kopolymerů propylénu produkty s teplotou tání i nižší než 100°C . Provede-li se degradace stejných materiálů některým ze stávajících způsobů degradace ve hmotě zůstane, vzhledem k podstatně nižší účinnosti degradace, teplota tání produktů prakticky na stejné hodnotě s teplotou tání výchozího polymeru, tzn. na hodnotě 165°C . Tak např. při degradaci ve šnekovém vytlačovacím stroji vzroste u polymeru stejného jako v příkladu 1 a za podmínek srovnatelných s tímto příkladem index toku taveniny z hodnoty cca $3\text{ g}/10\text{ min.}$ na hodnotu kolem $20\text{ g}/10\text{ min.}$, teplota tání produktu zůstane ale prakticky shodná s teplotou tání výchozího polymeru (165°C).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

243 996

1. Způsob intenzivní degradace polypropylénu a/nebo kopolymerů propylénu působením tepla a případně též dalších degradačních faktorů, jako jsou např. přídavek iniciátoru degradace nebo působení záření, vyznačený tím, že degradovaný polymer se ve stavu taveniny ohřívá na degradační teplotu v extrémně tenké vrstvě, s výhodou o tloušťce 0,3 až 3 mm, jejíž povrch je v průběhu degradačního procesu s výhodou neustále obnovován mícháním.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vnější atmosférou obklopující povrch degradované vrstvy polymeru, je atmosféra aktivní z hlediska možnosti vzniku a průběhu doplňkových reakcí, především pak atmosféra umožňující reakce oxidační.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že požadované reakce se dále urychlí účinkem záření o vhodné energii.