

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223409

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 283/04



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 17 04 81

(21) (PV 2942-81)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

HUDEČEK SLAVKO RNDr., HUDEČKOVÁ IVANA prom. chem., ČEFELÍN
PAVEL ing. DrSc., PRAHA

(54) Roubované kopolymery a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká roubovaných kopolymerů a způsobu jejich přípravy.

Roubovanými kopolymery rozumíme ten typ vysokomolekulárních látek s větvenými molekulami, u nichž je hlavní řetězec chemicky odlišný od větví (B. Vollmert: Základy makromolekul. chemie, Academia, Praha 1970, str. 289 — 300).

Jak je známo, tyto roubované kopolymery je možno připravit různými způsoby, které mají jeden společný základní rys: vždy se vychází ze základního polymeru, na kterém se buď vytváří postranní řetězce polymerizací druhého monomeru, anebo se přímo připojí. Jedním z často využívaných způsobů roubování rozvojem polymerizace je tzv. přenos řetězce: polymer se rozpustí v monomeru (např. polyakrylát ve styrenu), přidá se vhodný iniciátor, který iniciuje polymerizaci. V takovém případě je výsledné složení produktu — směs roubovaného kopolymeru a homopolymeru — závislá na přenosové konstantě. Poněvadž je tato konstanta obvykle velmi nízká (cca 10^{-5}), je výtěžek kopolymeru poměrně nízký. Existují však případy, např. polybutadien a jeho deriváty, kde přenosová konstanta vzhledem k přítomnosti relativně labilních H-atomů v sousedství dvojných vazby je vysoká.

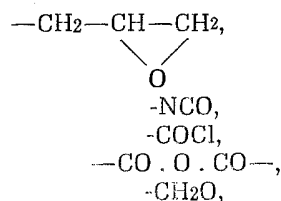
Polymerizace na řetězci je možno nastar-

2

tovat též X-paprsky, γ -paprsky apod., kdy vzniká polymerní radikál, který je schopný iniciovat opět polymerizaci přítomného monomeru.

Obsahuje-li polymerní molekula dvojnou vazbu, lze je event. využít ke kopolymerizaci radikálového typu, jako tomu je např. při želatínaci nenasyčených polyesterů kopolymerizací se styrenem.

Dalším známým způsobem je vnesení funkční skupiny do základního polymeru, ať již peroxy-, azo-, nebo $-CO_2H$, $-OH$,



které se pak zúčastní buď s monomerem, nebo s aligomerem, obsahujícím vhodnou kooperující koncovou skupinu.

Předmětem vynálezu jsou roubované kopolymery, u nichž je základní polymerní řetěz tvořen monomerními jednotkami vybranými ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, akrylamid, styren a N-vinylpyrrolidinon, a vedlejší větve tvoří oligouretany na

bázi alifatických, aromatických, alifaticko-aromatických diisokyanátů a alifatických nízkomolekulárních diolů s 2 — 4 atomy uhlíku, přičemž vedlejší větve tvoří 10 až 80 % hmot.

Způsob přípravy roubovaných kopolymerů podle vynálezu spočívá v tom, že v prvním stupni se syntetizuje oligourethan s koncovou nenasycenou skupinou, který se v druhém stupni radikálově kopolymerizuje s nízkomolekulárními vinylickými monomery vybranými ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, akrylamid, styren a N-vinylpyrrolidinon.

Bylo zjištěno, že lze roubovaný kopolymer, u něhož je základní řetězec vytvořen polymerizací vinylických monomerních jednotek a vedlejší větve jsou oligouretany, připravit tak, že se v prvním stupni syntetizuje oligourethan na bázi alifatických, aromatických, alifatickoaromatických diisokyanátů a nízkomolekulárních diolů s 2 — 4 atomy uhlíku a s koncovou nenasycenou skupinou, který se v druhém stupni podrobí radikálově kopolymerizaci s nízkomolekulárním monomerním, vybraným ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, akrylamid, styren a N-vinylpyrrolidinon. Koncová nenasycená dvojná vazba se do molekuly oligourethanu vnese v prvním reakčním stupni přítomností 0,03 až 0,25 mol hydroxyalkylakrylátu nebo hydroxyalkylmethakrylátu jako 2-hydroxyethylakrylátu, 5-hydroxy-3-oxapentylakrylátu, 8-hydroxy-3,6-dioxaoktylakrylátu, 2-hydroxyethylmethakrylátu, 5-hydroxy-3-oxapentylmethakrylátu a 8-hydroxy-3,6-dioxaoktylmethakrylátu, počítáno na 1 mol použitého diisokyanátu.

Reakce 2-hydroxyethylmethakrylátu s diisokyanátem vedlo však, jak vyplývá z literatury, ke vzniku příslušného diuretanu, z

hlediska radikálově polymerizačního, tedy k tetrafunkčnímu monomeru, který při kopolymerizaci fungoval jako síťovadlo [S. S. Labana: J. Polymer Sci. **6**, A-1, 3283 (1968)]; podobně popisuje syntézu tetrafunkční látky sovětské autorské osvědčení [Ju. L. Spirin, V. V. Magdinec, A. F. Masljuk, L. N. Vilen-skaja, A. R. Rudko: SSSR a. o. 273 424 (1970)]. Jak bylo námi zjištěno, je vznik diuretanu závislý na molárním poměru hydroxyalkylesteru kyseliny akrylové nebo methakrylové a mezním molárním poměrem je 0,25 mol na 1 mol diisokyanátu, pod nímž vzniká vedle monourethanu již diuretan pouze ve stopách. Vhodným diisokyanátem je z alifatických hexamethylendiisokyanát, z aromatických p-fenylendiisokyanát, 2,4-tolylendiisokyanát, 2,6-tolylendiisokyanát (nebo jejich směs), m-xylylendiisokyanát, 1,5-naftalendiisokyanát, a z alifaticko-aromatických 4,4'-metylen-bis(fenylisokyanát) a 4,4'-ethylen-bis(fenylisokyanát). Difunkční oligourethan vzniká polyadiční reakcí za přítomnosti nízkomolekulárních diolů, jako je ethylenglykol, propylenglykol, 1,4-butandiol a 3-oxa-1,5-pentandiol.

Přípravu oligourethanu s vinylskupinou lze připravit postupně, tj. nejprve se nechá reagovat diisokyanát s hydroxyalkylakrylátem, resp. methakrylátem, a po skončení reakce se provede adice s příslušným diolem. Reakce lze vést rovněž jednostupňově, kdy reagují obě hydroxylové sloučeniny, monohydroxy- a dihydroxy-, současně s diisokyanátem. Jak v prvním, tak v druhém případě funguje hydroxyalkylester jako terminátor, a tedy je mol. hmotnost vzniklého oligourethanu na mol. poměru hydroxyesteru závislá (kromě stupně konverze), jak ukazuje tabulka I.

TABULKA I

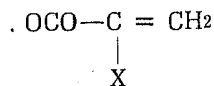
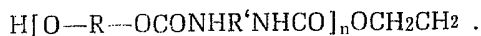
Vliv mol. poměru 2-hydroxyethylmethakrylátu (HEMA) k hexamethylendiisokyanátu (1 mol) na mol. hmotnost oligourethanu. Použit 1 mol 1,4-butandiolu. Mol. hmotnost \bar{M}_n stanovena z NMR-spekter

Příklad č.	mol. HEMA	\bar{M}_n	x_E
1	0,25	1160	20,7
2	0,20	1560	15,3
3	0,15	2040	11,9
4	0,10	2280	10,7
5	0,05	3600	6,9

x_E : mol. % dvojných vazeb obsažených v oligourethanu.

Po skončení reakce je možno vzniklý produkt izolovat po vysrážení do vody, odfiltráním a vysušením do konstantní hmotnosti, a použít ke kopolymerizaci. Bez izolace

se dá použít reakční produkt v tom případě, je-li zvolena koncentrace OH-skupin vůči koncentraci NCO-skupin vyšší než ekvivalentní. V takovém případě je zakončen oligourethan hydroxylovou skupinou, jak ukazuje vzorec předpokládané struktury



kde

R náleží použitému diolu,
R' náleží použitému diisokyanátu,
X je H nebo CH₃.

Jak bylo prokázáno, je takto připravený oligourethan jedním schopným kopolymerizace s nízkomolekulárními vinylickými monomery, vybranými ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, akrylamid, styren a N-vinylpyrrolidinon za tvorby roubovaných kopolymerů, u nichž je základní řetězec vytvořen konstitučními strukturními jednotkami jmenovaných monomerů a větve jsou vytvořeny z oligourethanů. Tyto kopolymery jsou tavitelné a za určitých podmínek rozpustné. Tyto podmínky jsou dány jak chemickou strukturou hlavního řetězce, tak chemickou strukturou větvi.

Vzniklé kopolymery spojují fyzikální a mechanické vlastnosti svých komponent obdobně, jak je tomu u blokových kopolymerů typu ABA, resp. (AB)_n (tzv. segmentových) podle obsahu jednotlivých složek.

Vynález je dále blíže objasněn na několika příkladech.

Příklad 1

Do tříhrdlé baňky, opatřené míchadlem, přívodem sušeného dusíku a uzávěrou proti vzdušné vlhkosti, bylo po vypláchnutí dusíkem nadávkováno 5,6 g hexamethylendiisokyanátu, 1,08 g 2-hydroxyethyl-methakrylátu (mol. poměr 1 : 0,25) a 0,1 ml tetrabutylcínu za intenzivního míchání. Teplota reakční směsi se udržovala na 50 °C po dobu 1 hodiny v inertní atmosféře. Poté bylo přidáno k reakční směsi 20 ml dimethylformamidu a za minutu nato roztok 3,0 g 1,4-butandiolu s 0,2 ml tetrabutylcínu ve 20 ml DMF. Teplota 50 °C udržována dalších 5 hodin. Vzniklá suspence byla nalita do 800 ml destilované vody za míchání a ponechána stát přes noc. Sraženina byla pak odsáta přes skleněný filtr a sušena ve vakuu nad P₂O₅ do konstantní hmotnosti.

Příklad 2

Stejným postupem jako v příkladu 1 byl připraven oligomer s výchozí navázkou 0,87 gramu 2-hydroxyethylmethakrylátu (mol. poměr 1 : 0,20).

Příklad 3

Obdobně jako v příkladu 1 byl připraven oligourethan s navázkou 0,65 g 2-hydroxyethylmethakrylátu (HEMA) (mol. poměr 1 : 0,15).

Příklad 4

Postupem uvedeným v příkladu 1 byl připraven oligomer s navázkou 0,43 g HEMA (mol. poměr 1 : 0,10).

Příklad 5

Výchozí navážka HEMA byla 0,22 g (mol. poměr 1 : 0,05), postup stejný jako v příkladu 1.

Příklad 6

Ve stejné aparatuře jako v příkladu 1 bylo po propláchnutí dusíkem rozpuštěno 2,6 g oligourethanu, připraveného podle příkladu 1, za horka (cca 70 °C) ve 20 ml DMF a přidáno 2,6 g HEMA, ve kterém bylo rozpuštěno 0,026 g azobisisobutyronitrilu. Za stálého míchání byla reakční směs udržována při teplotě 70 °C po dobu 4 hodin. Vzniklý kašovitý produkt byl zředěn 250 ml vodného alkoholu (40 % hmot. H₂O) a ponecháno stát přes noc. Prášková sraženina byla promyta na filtru dalším vodným ETOH a vysušena do konstantní hmotnosti. Na základě elementární analýzy bylo stanoveno složení kopolymeru: 60 % oligourethanu, 40 % HEMA.

Příklad 7

Do stejné aparatury jako v příkladu 1 bylo po propláchnutí dusíkem naváženo 1,62 g oligomeru z příkladu 1, rozpuštěného v 15 mililitrech DMF a 5,25 g akrylamidu, rozpuštěného v 15 ml DMF 0,053 g dibenzoylperoxidu. Roztok byl zahříván při 80 °C po dobu 5 hodin a pak nalit do 500 ml acetonu za míchání. Izolovaný a vysušený kopolymer (výtěžek 6,75 g) obsahoval 68 % hmot. akrylamidu.

Příklad 8

Oligourethan připravený podle příkladu 2 byl rozpuštěn (2,0 g) ve 14 ml DMF a k němu přidán roztok N-vinylpyrrolidinonu (4,0 gramu) v 10 ml DMF, do něhož bylo naváženo 0,04 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu). Tato směs byla zahřívána při 80 °C v inertní atmosféře po dobu 5 hodin a poté nalita do 500 mililitrů diethyletheru. Vysušený produkt (výtěžek 4,79 g) obsahoval 77 % poly(N-vinylpyrrolidinonu) a 23 % oligourethanu.

Příklad 9

2,0 g oligourethanu podle příkladu 5 byl rozpuštěn v 24 ml DMF a podroben kopolymerizaci s 4,0 g ethylakrylátu v přítomnosti 0,04 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) při 80 °C po dobu 6 hodin. Po vysrážení do amyalkoholu (600 ml) byl izolován kopolymer s obsahem 55 % hmot. polyethylakrylátu a 45 % hmot. oligourethanu.

Příklad 10

5,6 g hexamethyldiisokyanátu bylo smícháno v Erlen. baňce o objemu 50 ml s 0,65 g HEMA (mol. poměr 1 : 0,15), uzavřeno a ponecháno při laboratorní teplotě 24 hodin. Produkt byl pak rozpuštěn ve 20 ml DMF a dán do tříhrdlé baňky, opatřené míchadlem, přívodem suchého dusíku a uzávěrou proti vzdušné vlhkosti. Roztok zahřát na 50 °C a k němu pak přidáno 3,53 g diethylenglykolu v 20 ml DMF a 0,2 ml tetrabutylcínu. Při této teplotě byla reakční směs udržována po dobu 8 hodin. Roztok pak za míchání nalit do 800 ml destilované vody a ponechán stát přes noc. Produkt po vysušení obsahoval podle NMR-spektra 14,6 mol. % koncových dvojných vazeb, což odpovídá \bar{M}_n 1730.

Příklad 11

8,33 g 4,4'-methylenbis(fenylisokyanátu) (čerstvě predestilovaného) bylo v aparatuře podle příkladu 1 rozpuštěno v 30 ml DMF, přidáno 0,86 g HEMA (2-hydroxyethylmethakrylát), zahřáto za míchání na 50 °C a při této teplotě udržováno 1 hodinu. Poté byl přidán butandiol (3 g), rozpuštěný v 5 ml DMF, a zahříváno dalších 8 hodin při teplotě 70 °C.

Nato bylo přidáno 15,0 g HEMA spolu s 0,15 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a zahříváno za míchání další 4 hodiny. Viskózní roztok byl poté nalit za intenzivního míchání do 500 ml vodného ethanolu (40 % hmot. H₂O) a druhý den izolován filtrační a vysušen. Výtěžek 23,31 g kopolymeru s obsahem 64 % poly(2-hydroxyethylmethakrylátu) a 36 % oligouretanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Roubované kopolymery, u nichž je základní polymerní řetěz tvořen monomerními jednotkami vybranými ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, akrylamid, styren a N-vinylpyrrolidinon a vedlejší větve tvoří oligouretan na bázi alifatických, aromatických, alifaticko-aromatických diisokyanátů a alifatických nízkomolekulárních diolů s 2 až 4 atomy uhlíku, přičemž vedlejší větve tvoří 10 až 80 % hmotnostních.

2. Způsob přípravy roubovaných kopolymerů, vyznačený tím, že v prvním stupni se syntetizuje oligouretan s koncovou nenasycenou skupinou, který se v druhém radikálově kopolymerizuje s nízkomolekulárními vinylickými monomery, vybranými ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, akrylamid, styren a N-vinylpyrrolidinon.