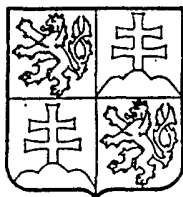


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 270 053

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 3938-88.0
(22) Přihlášeno 07 06 88

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 27 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 12/28

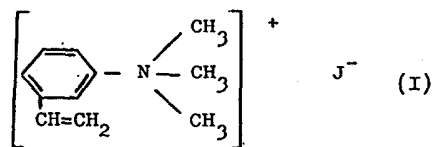
(75)
Autor vynálezu

HRABÁK FRANTIŠEK Ing. DrSc., PRAHA
(ČS)
TOPČIEV DMITRIJ ALEXANDROVIČ prof. DrSc.,
MOSKVA (SÚ)

(54)

Homopolymer a kopolymery N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a způsob jejich výroby

(57) Řešení se týká homopolymeru a kopolymerů N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a způsobu jejich výroby. Podstatou řešení jsou homopolymer a kopolymery N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu vzorce I, přičemž molární poměr látky obecného vzorce I k ostatním monomerům je v kopolymeru v rozmezí od 0,01 do 10.



Vynález se týká homopolymetu a kopolymerů N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a způsobu jejich výroby.

Homopolymer a kopolymer N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu nebyly dosud připraveny. Podstatou vynálezu jsou homopolymer a kopolymer N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu vzorce I



Způsobem podle vynálezu je lze vyrobit tak, že se na monomer vzorce I nebo na jeho směs s jinými monomery vinylového nebo dienového typu, například se styrenem, deriváty kyselin akrylové a methakrylové, akrylonitrilem, vinylacetátem a isoprenem působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra. Ve výchozí polymerační směsi se může molární poměr monomeru vzorce I ke komonomerům měnit v rozmezí od 0,01 do 10. Polymeraci lze s výhodou uskutečnit v rozpouštědlech N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, jimiž jsou například voda, nízkomolekulární alkoholy, N,N -dimethylformamid, dimethylsulfoxid a kyselina mravenčí, je-li v nich současně rozpustný i komonomer.

K iniciaci polymerace jsou vhodné především alifatické azosloučeniny, například 2,2'-azobis(isobutyronitril). Nevhodné jsou peroxidické iniciátory, které s kvarterní jodidovou solí reagují na uvolnění jodu. V závislosti na charakteru použitého iniciátoru se volí taková teplota polymerace, aby při ní nastával dostatečně rychlý rozpad iniciátoru na volné radikály, v případě azosloučenin zpravidla v rozmezí 40 až 80 °C.

Z organických polymeračních směsí se polymery vysrážejí jejich špatnými rozpouštědly, například cyklohexanem, benzenem, 1,4-dioxanem, ethanolem. Z vodných roztoků je lze při vhodném obsahu monomerních jednotek N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu vysolit elektrolytem, například chloridem sodným, amonným nebo vápenatým.

Způsoby přípravy homopolymetu a kopolymerů N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu jsou objasněny v následujících příkladech :

Příklad 1

Směs 1,73 g N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 0,04 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 9 cm³ N,N -dimethylformamidu se ve skleněné ampuli zbaví vzduchu a ampule se zataví. Zahřívá se 25 hodin v termostatu při teplotě 60 °C, potom se její obsah přenesé do destilační baňky a N,N -dimethylformamid se za sníženého tlaku oddestiluje. Zbytek se rozmíchá s 20 cm³ ethanolu, sraženina se odfiltruje a promyje 5 cm³ ethanolu. Po vysušení váží slabě nažloutlý homopolymer N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu 0,90 g (51,9 % vzhledem k výchozímu monomeru). Rozpouští se dobře ve vodě, N,N -dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, nerozpouští se v alkoholech, acetonu, etheru ani v aromatických uhlovodících. Limitní viskozitní číslo homopolymeru stanovené v N,N -dimethylformamidu při 20 °C odpovídá 26 cm³. g⁻¹.

Příklad 2

Směs 0,86 g N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 1,95 g 2-hydroxyethylmethakrylátu, 0,04 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 10 cm³ ethanolu, zbavená kyslíku a zatavená ve skleněné ampuli se zahřívá 31 hodin v termostatu při 60 °C. Potom se ampule otevře, obsah ampule se přefiltruje, odfiltrovaný polymer se rozpustí v 30 cm³ N,N -dimethylformamidu a roztok se vlije do 400 cm³ ethanolu. Vysrážený kaučukovitý polymer se vysuší v evakuovaném exsikatoru nad bezvodým chloridem vápenatým; je křehký, váží 1,50 g (53 % vzhledem k výchozímu množství).

ství obou konomerů). Rozpouští se ve vodě a z vodného roztoku se nesráží chloridem amoným ani vápenatým. Nerozpouští se v benzenu, acetonu ani v ethanolu.

Příklad 3

Směs 0,30 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 1,95 g 2-hydroxyethylmethakrylátu, 0,04 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 10 cm³ N,N-dimethylformamidu, zbavená kyslíku a zatavená do skleněné ampule se zahřívá 31 hodin v termostatu při teplotě 60 °C. Potom se ampule otevře a vzniklý viskózní roztok se za míchání vkape do 80 cm³ acetonu. Vysrážený lepkavý polymer se rozpustí v 30 cm³ vody a k žírnému vodnému roztoku se přidá roztok 2 g chloridu amonného a 8 cm³ vody. Plasticový polymer se znovu přesráží v roztoku ve 20 cm³ vody roztokem 1 g chloridu amonného ve 4 cm³ vody a vysuší se v evakuovaném exsíkátoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 1,8 g (80 % vzhledem k výchozímu množství obou komonomerů). Rozpouští se v N,N-dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu a ve vodě, nerozpouští se v benzenu, chloroformu, acetonu ani v ethanolu. Podle stanoveného obsahu uhlíku (52,84 %) odpovídá poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a 2-hydroxyethylmethakrylátu v kopolymeru 0,159. Limitní viskozitní číslo kopolymeru stanovené v N,N-dimethylformamidu při 20 °C je rovno 104 cm³. g⁻¹.

Příklad 4

Stejným postupem jako v příkladech 1 a 2 se polymeruje směs 0,43 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 1,95 g 2-hydroxyethylmethakrylátu, 0,02 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 5 cm³ vody po dobu 18 hodin při teplotě 60 °C. Výsledný rosolovitý produkt se rozmíchá v 500 cm³ destilované vody. Za 24 hodin se slabě zesíťovaný nabotnalý polymer odfiltruje. Nabotnalý gel o hmotnosti 126 g se rozmíchá ve 400 cm³ destilované vody a do suspenze se přidá roztok 5 g chloridu amonného v 10 cm³ vody. Za 1 hodinu se nabotnalý polymer odfiltruje a na filtru promyje vodou; váží 8,5 g. Po vysušení ve vakuu do konstantní hmotnosti váží 2,15 g (90,3 % vzhledem k výchozímu množství komonomerů). Podle stanoveného obsahu uhlíku (52,68 %) je poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a 2-hydroxyethylmethakrylátu v kopolymeru roven 0,173.

Příklad 5

Roztok 0,46 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 1,6 g methylmethakrylátu a 0,04 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ N,N-dimethylformamidu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli zbavené kyslíku 31 hodin na teplotu 60 °C. Čirý slabě nažloutlý obsah ampule se potom vylíje do roztoku 3 g chloridu amonného ve 150 cm³ vody. Vyloučený kopolymer se odfiltruje a vysuší v evakuovaném exsíkátoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Potom se rozpustí v 8 cm³ chloroformu, roztok se zfiltruje a zředí 40 cm³ hexanu. Vyloučený polymer se odfiltruje, promyje hexanem a vysuší do konstantní hmotnosti; váží 1,6 g (77,7 % vzhledem k výchozímu množství komonomerů). Dobře se rozpouští v methanolu, chloroformu, acetonitrilu, dimethylformamidu a kyselině octové, částečně v benzenu a nerozpouští se ve vodě, etheru, tetrahydrofuranu, acetonu a hexanu. Z obsahu uhlíku (56,20 %) vyčíslený poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a methylmethakrylátu odpovídá 0,13. Limitní viskozitní číslo stanovené v N,N-dimethylformamidu při 20 °C je rovno 34 cm³. g⁻¹.

Příklad 6

Stejným postupem jako v příkladech 1 a 2 se polymeruje směs 0,46 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 2,34 g styrenu, 0,040 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 10 cm³ N,N-dimethylformamidu po dobu 37 hodin při teplotě 60 °C. Obsah ampule se potom vylíje do 150 cm³ ethanolu. Slabě nažloutlá sraženina kopolymeru se odfiltruje a vysuší ve vakuu vodní vývěvy; váží 0,90 g (t.j. 43,7 % konverze výchozích komonomerů na kopolymer). Podle stanoveného obsahu uhlíku (82,69 %) je poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu

a styrenu v kopolyměru roven 0,094. Limitní viskozitní číslo kopolyměru, stanovené v N,N-dimethylformamidu při 20 °C, odpovídá 40 cm³ · g⁻¹.

Příklad 7

Stejně jako v předchozích příkladech se polymeruje roztok 0,43 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 0,80 g akrylonitrilu a 0,020 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 5 cm³ dimethylsulfoxidu po dobu 25 hodin při 60 °C. Žlutý viskózní obsah ampule se rozmíchá ve 100 cm³ ethanolu. Vyražený naředlý polymer se odfiltruje, promyje ethanolem a vysuší v evakuovaném exslikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 1,23 g (t.j. 100 % konverze výchozích komonomerů). Nerozpouští se v benzenu, acetonu, chloroformu, ethanolu ani ve vodě, v níž jen bobtná. Rozpouští se v N,N-dimethylformamidu a v dimethylsulfoxidu, z jejichž roztoků se nesráží vodou. Podle stanoveného obsahu uhlíku (58,01 %) je poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a akrylonitrilu v kopolyměru roven 0,147. Limitní viskozitní číslo kopolyměru, stanovené v N,N-dimethylformamidu při 20 °C, je rovno 1 580 cm³ · g⁻¹.

Příklad 8

Směs 0,43 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 2,13 g glycidymethakrylátu, 0,020 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 5 cm³ N,N-dimethylformamidu se polymeruje stejným postupem jako v předchozích příkladech 17 hodin při teplotě 60 °C. Výsledná čirá hustá směs se rozmíchá ve 40 cm³ ethanolu. Sraženina kopolyměru se odfiltruje, promyje třikrát 5 cm³ ethanolu a vysuší v evakuovaném exslikátoru do konstantní hmotnosti; váží 2,32 g (t.j. 90,6 % vzhledem k množství výchozích komonomerů). Suchý kopolyměr se nerozpouští v ethanolu, acetonu ani ve vodě, bobtná v benzenu a rozpouští se v chloroformu a v N,N-dimethylformamidu. Limitní viskozitní číslo kopolyměru, stanovené v N,N-dimethylformamidu při 20 °C, je 5 240 cm³ · g⁻¹. Poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a glycidymethakrylátu v kopolyměru, vyčíslený ze stanoveného obsahu uhlíku (56,09 %), odpovídá 0,144.

Příklad 9

Roztok 0,87 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 2,58 g vinylacetátu a 0,029 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 6,5 cm³ N,N-dimethylformamidu se zahřívá v zatavené skleněné ampuli zbavené kyslíku 18 hodin na teplotu 60 °C. Potom se reakční směs s bílou sraženinou vylije do 70 cm³ ethanolu. Sraženina se odfiltruje, promyje ethanolem a vysuší v evakuovaném exslikátoru; váží 0,90 g (26 % vzhledem k výchozímu množství komonomerů). Polymer je dobře rozpustný ve vodě, omezeně v N,N-dimethylformamidu a nerozpustný v ethanolu, etheru a aromatických uhlovodících. Limitní viskozitní číslo kopolyměru v N,N-dimethylformamidu při 20 °C odpovídá 20 cm³ · g⁻¹. K přeměně kopolyměru vinylacetátu na kopolyměr vinylalkoholu se 0,50 g připraveného polymeru roztrépe v 15 cm³ methanolu a přidá se 0,05 g pevného hydroxidu sodného. Za 24 hodin se práškový produkt odfiltruje a promyje methanolem. Je rychle rozpustný ve vodě. Po vysušení obsahuje 52,39 % uhlíku, z něž vyčíslený poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a vinylalkoholu odpovídá 0,048.

Příklad 10

Směs 0,43 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 1,50 g ethylakrylátu, 0,02 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 5 cm³ N,N-dimethylformamidu se polymeruje stejným postupem jako v předchozích příkladech 17 hodin při teplotě 60 °C. Výsledný hustý roztok se rozmíchá ve směsi 25 cm³ cyklohexanu a 10 cm³ diethyletheru. Nažloutlá sraženina se odfiltruje a vysuší. Potom se rozmíchá v 70 cm³ vody. K opaleskujícímu pěnlivému roztoku se přidá roztok 1,5 g chloridu amonného v 10 cm³ vody. Vyloučí se slabě nažloutlá sraženina, která se odfiltruje a vysuší v evakuovaném exslikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Výsledný nažloutlý kaučukovitý polymer váží 1,53 g (79,3 % vzhledem k výchozímu množství obou komonomerů). Rozpouští se ve vodě, ethanolu, chloroformu a částečně v acetonu. Je nerozpustný v alifatických a aromatických uhlovodících. Limitní viskozitní číslo kopolyměru, stanovené v N,N-dimethylforma-

midu při 20 °C, je 380 cm³ · g⁻¹. Poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a ethylakrylátu v kopolymeru, vyčíslený ze stanoveného obsahu uhlíku (57,89 %), odpovídá 0,06.

Příklad 11

Směs 0,86 g N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu, 1,2 g isoprenu, 0,016 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 7 cm³ N,N-dimethylformamidu se polymeruje stejným způsobem jako v předchozích příkladech. Po 30 hodinách polymerace se kapaliny z reakční směsi za sníženého tlaku oddestilují. Zbytek se rozmíchá s 12 cm³ ethanolu a sraženina nažloutlého kopolymeru se odfiltruje; po vysušení do konstantní hmotnosti váží 0,20 g. Nerozpouští se v ethanolu, rozpouští se v N,N-dimethylformamidu a ve vodě. Vodný roztok pění a kopolymer se z něj nesráží elektrolytem. Podle stanoveného obsahu dusíku (1,26 %) je poměr jednotek N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu a isoprenu v kopolymeru roven 0,08.

Kopolymer N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu mohou nabýt významu pro silně hydrofilní charakter amoniových skupin zabudovaných v polymerním řetězci. Jejich vodné roztoky mají neutrální reakci na lakmus. Volbou obsahu N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu v kopolymeru a polymeračních podmínek lze připravit lineární kopolymer ve vodě zcela nerozpustné či jen botnající, případně kopolymer slabě zesilované s různým stupněm botnavosti. Rozpustnost a botnavost kopolymerů ve vodě lze přitom ovlivňovat koncentrací elektrolytů. Kopolymer podle vynálezu přitom poskytl interakci s polymerem a kopolymerem karboxylových kyselin, například 2-methakryloyloxybenzoové a 4-akrylamidobenzoové, ve vodě nerozpustné komplexy. Díky těmto skutečnostem mohou nalézt kopolymer podle vynálezu využití při výrobě antistatických polymerních materiálů, při výrobě ve vodě rozpustných polymerních detergentů i ve vodě nerozpustných, ale silně botnavých polymerů, přičemž jejich rozpustnost a botnavost jsou funkcí koncentrace elektrolytu a pH vodního prostředí. Popsaných kopolymerů může být využito také k vytváření polymerních povlaků na materiálech obsahujících kyselé skupiny, například na lécích, pochutinách, potravinách, humidizačních půdních přísadách a umělých hnojivech.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1.

Homopolymer a kopolymer N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu vzorce I,



přičemž molární poměr látky vzorce I k ostatním monomerům je v kopolymeru v rozmezí od 0,01 do 10.

2.

Způsob výroby homopolymeru a kopolymerů N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumjodidu vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se na látku obecného vzorce I či na její směs se známými radikálově polymerujícími monomery obsahujícími koncovou skupinu -CY=CH₂, v níž Y je H nebo CH₃, působí iniciátorem řetězové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na radikálová centra polymerace.

3.

Způsob výroby podle bodu 2, vyznačený tím, že se místo čistých monomerů užije jejich roztoků nebo suspense ve vodě nebo organickém rozpouštědle.