



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 559

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 08 F 259/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 01 80
(21) PV 460-80

(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 15 02 82

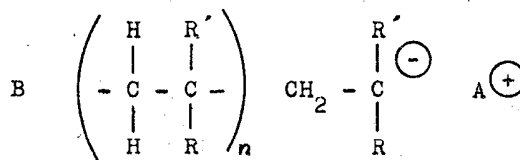
(75)
Autor vynálezu KUČERA MILOSTAV doc. ing. DrSc.

KUNZ MILAN ing. BRNO

(54) Způsob roubování polymerů obsahujících halogen

Způsob roubování polymerů obsahujících halogen.

Vynález se týká modifikace polymerů obsahujících halogen v pobočném řetězci. Tyto halogeny se substituují polymerními anionty nebo dianionty, kde R je fenyl, vinyl, nitril nebo alkoxykarbonyl, R' je R nebo H, A je kation alkalického kovu nebo kovu žiravých zemin, B je vodík nebo další aniontové centrum, n je 10 až 100. Roubuje se v prostředí nedeaktivujícím anionty při teplotě 200 až 300 K.

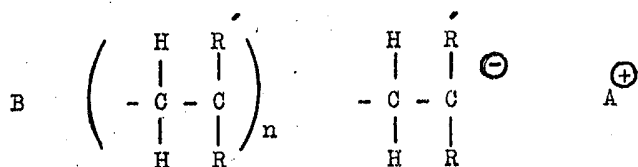


Přihláška vynálezu se týká způsobů přípravy roubovaných kopolymerů substitucí halogenu.

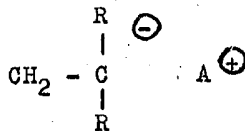
Je známo roubování polymerů eliminací halogenu a polymerací kationtově polymerujícího monomeru. V ČSAO (PV 6868-78) je popsán způsob roubování polymerů obsahujících bloky kationtově polymerujících monomerů transformovaných na aniontově pomocí dianiontových oligomerů.

Nyní bylo zjištěno, že roubování kopolymerů obsahujících halogen lze provádět i přímou substitucí halogenu polymerními anionty.

Předmětem vynálezu je způsob roubování polymeru, obsahujících halogen v pobočném řetězci makroanionty polymeru, při kterém se halogen substituuje polymerním aniontem obecného vzorce



kde R je fenyl, vinyl, nitril nebo alkoxykarbonyl, R je R nebo H, A je kation alkalického kovu nebo kovu žiravých zemín, B je vodík nebo



kde R, R a A mají shora uvedený význam, n je 10 až 100 v prostředí nedeaktivujícím anionty při teplotě 200 až 300 K.

Jako substrát pro přípravu roubovaných polymerů dle tohoto vynálezu jsou vhodné všechny polymery obsahující halogenové atomy, především chlor, brom nebo fluor. Jejich příklady jsou polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid a jejich kopolymery, polychloropren a kopolymery obsahující chloropren, teflex, teflon a jiné kopolymery obsahující atomy fluoru, chlorované či bromované polymery.

K roubování lze použít polymerních monoaniontů a dianiontů s karbaniovými centry, s výhodou živých. Jejich příklady jsou polystyren, polybutadien, polyisopren, polyakrylonitril, polymethylmetakrylát, polyvinylpyridin.

Nezbytnou podmínkou přípravy roubovaných polymerů dle tohoto vynálezu je vedení reakce za podmínek umožňujících aniontově polymerace a substituce. Rozpouštědla a ostatní látky použité při reakci nesmí deaktivovat anionty, to znamená, že musí být zbaveny veškerých stop vody a kyslíku, které by mohly reagovat s karbanionty.

Vhodné rozmezí teplot je 200 až 300 °K.

Přípravu roubovaných kopolymerů dle vynálezu lze realizovat tak, že se polymer obsahující halogen rozpustí před roubováním v rozpouštědle a pak se na něj působí roztokem makroaniontu. To umožňuje získat kopolymery s vysokým obsahem roubů rozdělených pravidelně po základním řetězci. Jestliže se polymer obsahující halogen pouze v rozpouštědle suspenduje, získá se roubováním kopolymer s rouby, které jsou umístěny především na povrchu částic.

Výhodou přípravy kopolymerů dle vynálezu je možnost syntézy kopolymerů s dobře definovanými vlastnostmi. Použití různých polymerních aniontů umožňuje modifikovat polymery obsahující halogen pro nejrozličnější účely.

Vynález osvětlí následující příklady.

Příklad 1

1 g polyvinylchloridu rozpuštěného v bezvodém tetrahydrofuranu bylo smícháno za teploty 263 K s 20 mmoly živého monoaniontu polystyrenu o průměrné molekulové hmotnosti 5000, který byl získán polymerací 1 g styrenu pomocí 0,2 mmolu butylsodíku v tetrahydrofuranu. Červená barva makroaniontu polystyrenu se po smíchání odbarvila, což indikovalo zánik aniontů a původně čirý roztok se zakalil. Produkt byl vysrážen metanolem, odfiltrován, sraženina promyta metanolem a vysušena. Získalo se 2 g roubovaného kopolymeru polystyren-9-polyvinylchlorid, který je odolnější vůči studenému toku než výchozí polyvinylchlorid. Analýza vzorku ukázala, že na jednom řetězci polyvinylchloridu byly zakotveny průměrně 4 polystyrenové řetězce.

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1, jen k roubování se použije polystyren o průměrné molekulové hmotnosti 1000. Kopolymer s krátkými řetězci polystyrenu má nižší viskozitu taveniny a zvýšenou stabilitu proti odštěpování chlorovodíku. Analýza vzorku ukázala, že na řetězec polyvinylchloridu se navázalo v tomto případě průměrně dvacet roubů dekamerního styrenu.

Příklad 3

Postupuje se jako v příkladu 1, jen k roubování se místo polystyrenu použije polybutadien o průměrné molekulové hmotnosti 5000. Vzniklý kopolymer polybutadien polyvinylchlorid je rázu vzdušný.

Příklad 4

Postupuje se jako v příkladu 3, jen použitý polybutadien má průměrnou molekulovou hmotnost 1000. Vzniklý kopolymer je vnitřně měkčený.

Příklad 5

Postupuje se jako v příkladu 1, avšak při teplotě 200 K. Substituce je pomalejší. Umožňuje to pravidelnější rozdělení roubů po řetězci polyvinylchloridu.

Příklad 6

Postupuje se jako v příkladu 1, jen makroanion polystyrenu byl získán pomocí butyllithia. Vlastnosti produktu to neovlivnilo.

Příklad 7

Postupuje se jako v příkladu 1, místo monoaniontu polystyrenu byl použit dianion, získaný iniciací polymerace styrenu kovovým vápníkem. Vznikl zesíťovaný, nerozpustný gel, vhodný jako nosič skupin schopných vyměňovat ionty.

Příklad 8

Postupuje se jako v příkladu 1, místo styrenu byl použit akrylonitril. Vzhledem ke komplikacím aniontové polymerace akrylonitrilu při přípravě roubů byl výtěžek roubování nižší, 1,5 g. Vzniklý kopolymer byl odolný vůči účinkům rozpouštědel.

Příklad 9

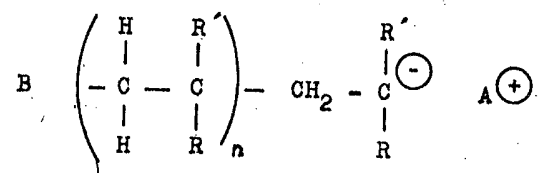
Postupuje se jako v příkladu 1, místo styrenu byl použit metylmetakrylát. Vzhledem ke komplikacím aniontové polymerace metylmetakrylátu při přípravě roubů byl výtěžek roubování nižší, 1,3 g. Vzniklý kopolymer vynikal odolností vůči účinkům povětrnosti.

Příklad 10

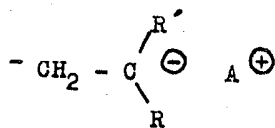
Postupuje se jako v příkladu 1, místo polyvinylchloridu byl však použit polyvinylfluorid. Roubování bylo zřetelně pomalejší. Homogenní produkt nemá tendenci k odměšování polyvinylfluoridu od polystyrenu, což svědčí o vysoké účinnosti roubování.

P ř e d m ě t v ý n ě l e z u

Způsob roubování polymerů obsahujících halogen v pobočném řetězci makroanionty, vyznačený tím, že se halogen substituuje polymerním aniontem obecného vzorce



kde R je fenyl, vinyl, nitril nebo alkoxykarbonyl, R' je R nebo H, A je kation alkalického kovu nebo kovu žíravých zemin, B je vodík nebo



kde R a R' a A mají shora uvedený význam, n je 10 až 100, v prostředí nedeaktivujícím anionty při teplotě 200 až 300 K.