



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 639

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 81/02

(21) PV 9102-87.K

(22) Přihlášeno 12 12 87

(40) Zveřejněno 13 06 89

(45) Vydáno 02 07 90

(75)
Autor vynálezu

KIMMER DUŠAN ing., ŠUMPERK,
KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc.,
MAJEROVÁ KARLA PhDr., BRNO

(54)

Způsob výroby kopolymerů alkenů
se siloxany

(57) Roubované a blokové kopolymery alkenů se siloxany se získají reakcí polysiloxanů s polyalkeny, na jejichž řetězcích se generovaly pomocí nízkomolekulárních dikationtů nebo Lewisových kyselin kationtová centra. Výhodné je provádět reakci v přítomnosti 20 až 70 % molárních vody, vztaženo na použitý iniciátor. Polysiloxany mohou mít methylové, vinylové, fenylové a triufluorpropylové anebo kyanopropylové substituenty a kopolymery jsou použitelné pro výrobu kompositů.

Vynález se týká způsobu modifikace polyalkenů polysiloxany využitím reakcí makroiontů. Průmyslově vyráběné polyalkeny (polypropylen, polyethylen a kopolymery propenu či ethylenů s vyššími 1-alkeny) se z nejrůznějších důvodů plní minerálními plnivy. Technickým problémem je zajištění kompatibility uhlovodíkového polymeru a plniva, které má obvykle více či méně polární charakter. Polyalkeny se s plnivem nesnášejí. Vzniklý problém se obvykle řeší úpravou plniva, která v podstatě spočívá ve vytvoření takové vrstvy na povrchu jeho částic, která by měla větší afinitu k polymeru než samotné plnivo a která by mohla eventuálně amortizovat negativně působící síly a pnutí, vyskytující se působením nejrůznějších faktorů na rozhraní fází polymer-plnivo.

Jiným způsobem, jak zlepšit snášenlivost směsí polymer-plnivo je úprava polymeru samotného. Dokážeme-li vestavět do řetězců matričního polymeru bloky či roury z polymerů, majících afinitu k plnivům, obklopí domény z těchto bloků či roubů - působením mezimolekulárních sil při zpracování kompozitu - částičky plniva, a tím vznikne žádaná kompatibilizující mezivrstva. Jsou-li bloky či roury vázány k polyalkenu kovalentními vazbami, nemůže dojít k odmísení nesourodyých materiálů a kompozity jsou v širokém intervalu teplot a intenzity působících sil stálé. Mají-li bloky či roury navíc elastický charakter, mohou účinně tlumit i mezifázově působící napětí. Důsledkem jsou pak lepší mechanické vlastnosti kompozitů. Bloky i roury tající při nižší teplotě než krystalinický polyalken či mající elastomerní charakter mohou účinně snižovat viskozitu taveniny při zpracování kompozitu. Tím se výrazně zpracování usnadní. Zanedbatelná není ani potenciální úspora energie při zpracování dobře tekoucích směsí. Lze očekávat, že pro zajištění kompatibility bude stačit poměrně malý podíl modifikovaných polyalkenů v poměru k polymerní matici z plniva.

Je známo, že na řetězcích polyalkenů lze generovat kationtové aktivní centra, na kterých mohou polymerovat vhodné monomery (i cyklické siloxany - AO 240 627), nebo která reagují přímo s heteroatomy polymerních řetězců za vzniku blokových a nebo roubovaných kopolymerů (AO 238 240, AO 248 854). Aplikací těchto poznatků se podařilo vyvinout postup syntézy kopolymerů polyalkenů s polysiloxany kationtovým spojováním řetězců dvou homopolymerů.

Předmětem vynálezu je způsob výroby kopolymerů polyalkenů se siloxany modifikací polyalkenů polysiloxany, při kterém se na polyalkenových řetězcích generují pomocí nízkomolekulárních dikationtů nebo Lewisových kyselin kationtové centra, se kterými reagují polysiloxany obsahující methylové, vinylové, fenylové, trifluorpropylové anebo kyanopropylové substituenty.

Dále je předmětem vynálezu způsob výroby kopolymerů alkenů se siloxany, při kterém reakce polysiloxanů probíhá v přítomnosti 20 až 70 % molárních vody, vztaženo na koncentraci iniciátoru.

Extrémně nízká teplota skelného přechodu, dobrá UV a oxidační odolnost, vysoká tepelná stabilita a nízká povrchová energie předurčují polysiloxany pro využití k povrchovým modifikacím polymerů. Polysiloxanové řetězce zakotvené na matici termoplastu mohou zlepšovat kluzné vlastnosti strojnicích materiálů. Velmi perspektivní se proto jeví použití kopolymerů se siloxany pro výrobu mechanických převodových ústrojí z plastů.

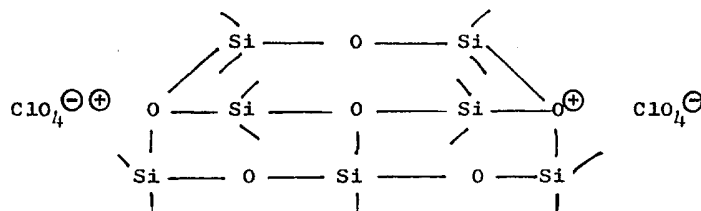
Modifikace polyalkenů je obecně obtížná. Uhlovodíkové řetězce jsou velmi nestálé vůči účinkům běžných chemických činidel. Teprve za extrémních podmínek je tato činidla napadají. Obvykle to však vede k nevratné destrukci makromolekul se všemi nepříznivými důsledky.

Pro vytváření kationtových aktivních center jsou zvláště vhodné polyalkeny obsahující kyselý vodík na terciárním uhlíkovém atomu (např. polypropen, poly(1-buten), poly(1-hexen)) a všechny kopolymery mající ve svých řetězcích zabudovány molekuly propenu, 1-butenu, 1-hexenu, případně i jiných 1-alkenů. Vytvořením karbokationtů na těchto polyalkenech a následnou reakcí s polysiloxany vznikají roubované kopolymery. Roubování

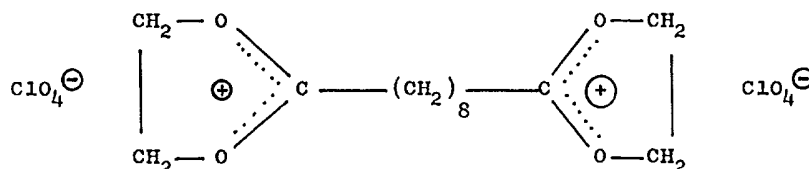
lineárního polyethylenu z tohoto hlediska je obtížnější.

Dalším místem na řetězcích polyalkenů, vhodným pro atak dikationtem je polární vazba C-kov z Zieglerova - Nattova centra koordinační polymerace alkenů. Reakcí s modifikující složkou pak vznikají blokové kopolymery. Rovněž štěpením vazby C-C v hlavním řetězci polyalkenů pomocí Lewisových kyselin mohou vznikat kationtová aktivní centra, jejichž reakcí s heteroatomy siloxanového řetězce vznikají blokové kopolymery.

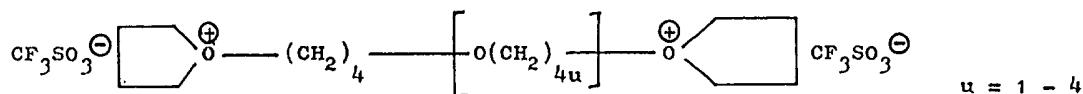
Jako oligomerní dikationty lze použít siloxanový dikation



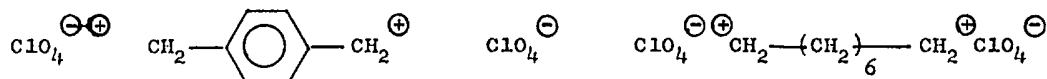
dikation bis(chloristan) - 2,2' - oktamethylen - bis (1,3 - dioxolenylyla)



dikationty tetrahydrofuranového typu, např.



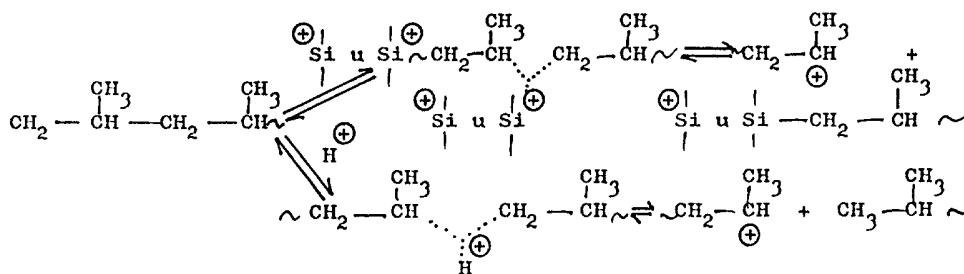
nebo produkty reakce aromatických a alifatických dihalogenidů s AgClO_4



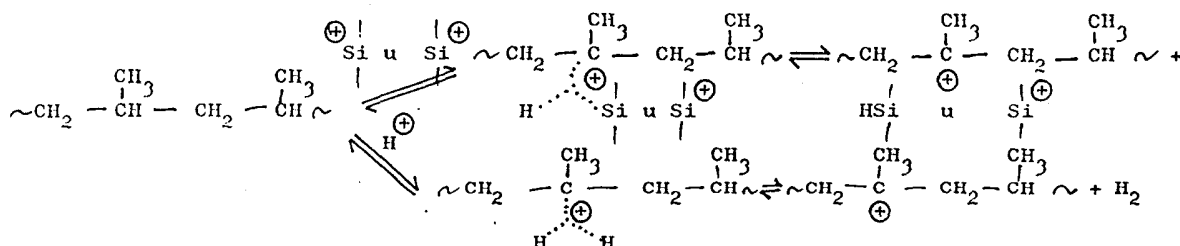
Z Lewisových kyselin lze použít např. PF_5 , SbF_5 , AsF_5 , SbCl_5 , FSO_3H a $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Generace kationtových aktivních center na řetězcích polypropylenů probíhá podle následujícího schématu:

C-C a tak:



C-H a tak:



Jako modifikující složky se používají polysiloxany s methylovými, fenylovými, vinyl-
lovými, trifluorpropylovými a kyanopropylovými substituenty.

Příprava kopolymerů se uskutečňuje ve 2 stupních ve vysokovakuové aparatuře, která
maximálně omezuje možnost kontaminace iontových center. Nejprve dochází k interakci ini-
ciátoru s vysušeným polyalkenem, při které se na povrchu polymerní matrice vytvářejí
kationtové aktivní centra. Interakce probíhá při teplotách 253–295 K po dobu 1 dne.
Ve druhém stupni dochází přidáním modifikující složky a koiniciátoru (benzen nasycený
vodou) k vlastní modifikaci polyalkenů polysiloxany. Modifikaci je možno uskutečnit
při teplotě laboratoře po dobu 7 dnů.

Syntézu je výhodné pro zvýšení účinnosti koiniciovat vodou (molární poměr iniciátoru:
 $H_2O = 1:0,2$ až $0,7$, výtěžky kopolymerů jsou bez přítomnosti koiniciátoru menší. Po izola-
ci do methanolu a vysušení vzorku se z produktu extrahují (benzenem) siloxanové homopoly-
mery, které nezačaly nebo vznikly výměnnými reakcemi kationtového charakteru mezi
samotnými siloxanovými řetězci. Pro přípravu kompozitů není separace homopolymerů
v některých případech nutná.

Vynález osvětlí následující příklady. % v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

K 1,5 g izotaktického polypropyleny (PP) Mosten, vysušeného při vakuu $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa
a suspendovaného v 20 cm³ benzenu bylo za laboratorní teploty přidáno 0,1 mmol siloxonio-
vého dikationtu $ClO_4^{\oplus}Si(CH_3)_2[O-Si(CH_3)_2]_5-O-Si(CH_3)_2ClO_4^{\oplus}$. Po oddestilo-
vání benzenu pro rozptýlení iniciátoru a interakci dikationtu s PP 1–3 dny při laborator-
ní teplotě byl do reaktoru přidán 1 g poly(dimethylsiloxanu) ($M_n = 400\,000$) rozpuštěného
v 20 cm³ benzenu a 0,05 mmol koiniciujícího množství vody v benzenu. Po 7 dnech vlastní
modifikace při laboratorní teplotě byl produkt vysrážen do methanolu a extrahován n - hep-
tanem (rozpuští nezakotvený polydimethylsiloxan).
Obdrželi jsme 2,2 g kopolymeru, tzn. že na matrici izotaktického polypropyleny jsme navá-
zali 70 % siloxanových řetězců z násady polydimethylsiloxanu.

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1, ale místo polydimethylsiloxanu se použije poly(difenyl-
siloxan) a molární poměr iniciátoru s jednorázově přidanou koiniciující vodou je
 $DK : H_2O = 1 : 0,3$. Získá se 2,2 g kopolymeru s vlastnostmi mezifázově aktivních činidel.

Příklad 3

Postup jako v příkladu 1, avšak modifikující složkou je 1 g polysiloxanu s methylo-
vými a trifluorpropylovými substituenty. Štěpení siloxanových řetězců je provázeno reakcemi

kationtů s trifluorpropylovými skupinami. Množství modifikující složky v kopolymeru = 62 %, počítáno na výchozí 1 g polysiloxanu.

Příklad 4

Postupem popsaným v příkladu 1, místo polydimethylsiloxanu byl použit polysiloxan obsahující kyanopropylové skupiny. Množství navázaného polysiloxanu z násady 1 g je 58 %.

Příklad 5

Postup stejný jako v příkladu 1, ale modifikující složkou byl polysiloxan s vinylovými substituenty. Modifikace jsou provázeny vznikem určitého podílu, nerozpustného v extrakčním činidle. Tento zesíťovaný podíl je nutné odstranit před ověřováním kompatibilizační účinnosti kopolymeru. Obsah navázaného polysiloxanu v nezesíťovaném produktu = 41 % (vztaženo na výchozí množství modifikujícího polymeru).

Příklad 6

Postup podle příkladů 1-6, modifikuje se ale kopolymer ethylen - propylen. Výtěžky 1,8-2,3 g mají opět silné mezifázové aktivní účinky.

Příklad 7

Postup jako v příkladech 1-6, avšak modifikujeme matici kopolymeru ethylen s 1-butenem. Hmotnost nerozpustných podílů = 1,9-2,1 g.

Příklad 8

Postupuje se jako v příkladech 1-6, místo polypropylenů se modifikuje polyethylen Liten. Získá se 1,7-1,8 g kopolymeru (polyethylen je méně reaktivní než polypropylen).

Příklad 9

Postupujeme-li podle příkladů 1-7, ale pro generaci kationtových aktivních center použijeme SbF_5 , lze připravit kopolymery polysiloxanů s polyalkeny s obsahy 51-78 % (vztaženo na násadu) siloxanové složky. Dobu interakce lze zkrátit na 1 h.

Příklad 10

Postupováno jako v příkladech 1-11, avšak pro vznik kationtových aktivních center byl místo siloxoniového dikationtu použit dikation typu dichloristan p-xylen - *ld* - diylia (viz Chem. prům. 33/58, 532 1983). Množství navázaných siloxanových řetězců se již podstatně nezvyšuje.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby kopolymerů alkenů se siloxany modifikací polyalkenů polysiloxany, vyznačený tím, že se na polyalkenových řetězcích generují pomocí nízkomolekulárních dikationtů nebo Lewisových kyselin kationtová centra, se kterými se nechají reagovat polysiloxany obsahující methylové, vinylové, fenylové, trifluorpropylové anebo kyanopropylové substituenty.
2. Způsob výroby kopolymerů alkenů se siloxany podle bodu 1, vyznačený tím, že reakce polyalkenů s polysiloxany probíhá v přítomnosti 20 - 70 % molárních vody, vztaženo na použitý iniciátor.