



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 887

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 04 79
(21) PV 2397-79

(51) Int. Cl.³ C 08 F 257/00
C 08 F 257/00
257/02
C 08 F 271/02
C 08 F 283/00

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 10 83

(75)

Autor vynálezu . KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc., BRNO

(54) Způsob přípravy roubovaných polymerů a kopolymerů

Vynález se týká výroby roubovaných polymerů a kopolymerů obsahujících aromatické skupiny alkylací. Na aromatické uskupení polymeru se působí oligomerním nebo polymerním roubovacím činidlem obsahujícím buď jeden nebo více polymerních karbokationtů nebo polymerních karboxoniových iontů v prostředí neobsahujícím volné nízkomolekulární base, vodu, alkoholy a aminy při teplotách nižších než 300 K.

Modifikace polymerů roubováním je jedním z perspektivních směrů rozvoje, protože umožňuje rozšiřovat sortiment plastů změnou vlastností základních polymerů.

Blokové a roubované kopolymery se připravují různými způsoby, z nich každý má své výhody a nevýhody. K nejčastějším metodám patří využití vlastností živých polymerů. Po zreagování jednoho monomeru se přidá druhý, případně po jeho vypolymerování další monomer. Vznikají blokové kopolymery s dvěma i více odlišnými bloky. Z živých polymerů se připravují roubované kopolymery reakcí aktivních center s nízkomolekulárními sloučeninami, umožňující kombinaci makroiontů za současného vzniku takového uskupení atomů v řetězci makromolekuly, na něž je možno navázat jiný živý polymer jako roub.

Je známo, že karbokationty jsou velmi účinnými činidly pro alkylaci aromátů. Nyní bylo zjištěno, že alkylace aromatických uskupení etylovým kationtem probíhá s prakticky 100 % účinností vzhledem ke kationtu a to i tehdy, jestliže jsou v prostředí jiné skupiny schopné za jiných podmínek reakce s kationty, například vazby kov - halogen, kov - uhlík. Tuto reakci lze s výhodou využít pro přípravu roubovaných polymerů.

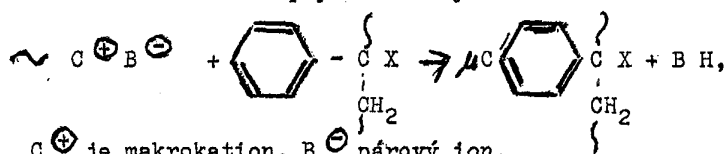
Předmětem vynálezu je způsob přípravy roubovaných polymerů a kopolymerů obsahujících aromatické skupiny alkylací, při kterém se na aromatická uskupení polymeru nebo kopolymeru působí oligomerním nebo polymerním roubovacím činidlem, obsahující buď jeden nebo více polymerních karbokationtů nebo polymerních karboxoniových iontů.

Alkylací aromátů podle vynálezu lze připravit roubované a v jistých případech i blokové kopolymery. Vhodná alkylující činidla se získají některou ze známých kationtových polymerací vhodného monomeru vhodným iniciátorem za vhodných podmínek. Nejlepším alkylačním činidlem pro vznik roubovaných kopolymerů jsou živé polymery. Probíhá-li během přípravy makrokationtů terminace a transfer, sníží se odpovídajícím způsobem výtěžek roubovaného kopolymeru v produktu. Účinnost alkylace je téměř kvantitativní, takže výtěžky roubovaného kopolymeru jsou uspokojivé i s neživými systémy. Živé systémy jsou daleko obvyklejší u aniontových polymerací než u kationtových. Pomocí transformace center popsané v čs. autorském osvědčení 190 127 lze však aniontová centra transformovat na kationtová. Tím se rozšiřuje výběr použitelných makrokationtů, z nichž jako příklad lze uvést kationty a dikationty polytetrahydrofuranu, polysiloxanu, polybutadienu, polyvinylalkyléterů a polyizobutylenu.

Polymery a kopolymery vhodné pro roubování postupem podle vynálezu musí obsahovat aromatické skupiny buď v hlavní řetězci nebo v bočních skupinách. Aromatickou skupinou může být fenyl, naftyl, karbazoyl, cyklopentadienyl, pyridyl, furyl, kumaroyl, indoyl atd. Roubovat lze nejen polymery jako je polystyren a jeho kopolymery, ale i polykondenzáty, např. polyetylen glykol tereftalát, kumaronové pryskyřice a podobně.

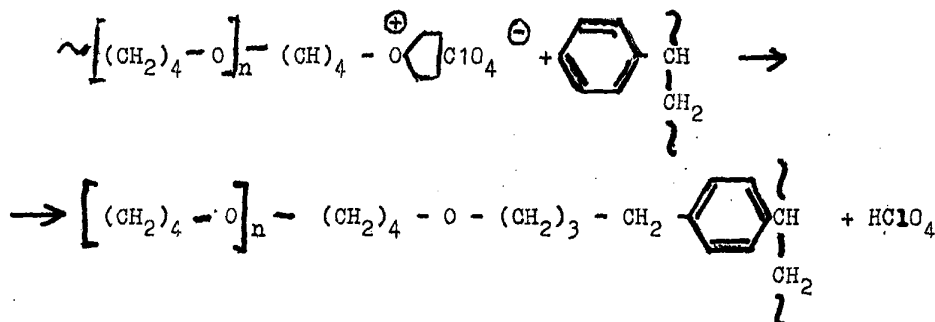
205 887

Roubovací reakci lze popsat obecným schématem

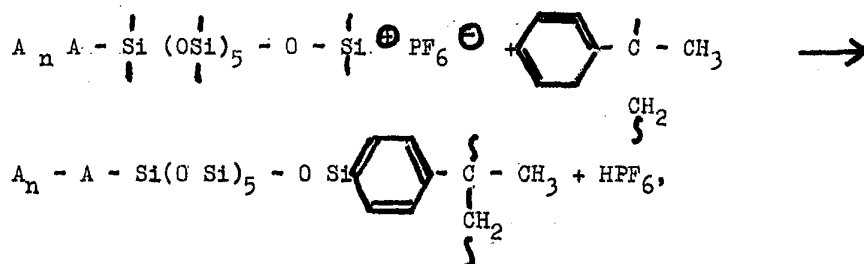


kde $\text{C}^{\oplus}$ je makrokation, $\text{B}^{\ominus}$ párový ion.

Jako konkrétní příklad může sloužit alkylace polystyrenu "živým" polytetrahydrofuranem.



K roubování lze použít i produkt transformace aniontového polymeru sileniovým dikationtem podle schématu



kde A je aniontově polymerující monomer například dien, substituovaný dien, akrylonitril, derivát akrylové kyseliny.

Roubování nutno provádět, za podmínek omezujících nežádoucí reakce karbokationtů či karboxoniových iontů. Reakční prostředí nesmí obsahovat volné nízkomolekulární báze jako je voda, alkohol, aminy. Teplota reakční směsi se má během roubování udržovat při teplotě pod 300 K.

Postupem podle vynálezu lze roubovat i polymery, které se jinými metodami modifikují jen obtížně, například polyolefiny. Tyto monomery nemohou být kopolymerovány pomocí Ziegler - Nattových katalyzátorů s polárními monomery. Lze je však, aniž by ztratily izotaktický charakter kopolymerovat s malým množstvím styrenu nebo jiného uhlovodíkového aromátu a na takto vázaný styren lze roubovat polární rouby.

Vynález objasní následující příklady, které však podstatu vynálezu neomezují ani nevymezují. Díly a procenta v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do reaktoru A, připojeného na vysokovakuovou linku se předloží 10 ml tetrahydrofuranu vysušeného kovovým sodíkem, pak roztokem naftalennatria a destilovaného ze zeleného roztoku naftalennatria, přidá se injekční stříkačkou 89 mikromolů roztoku bezvodné kyseliny chloristé v dichlormetanu. Iniciátor se přidává za dodržení požadavku minimální kontaminace násady vzdušnou vlhkostí. Vakuum se zruší suchým dusíkem s obsahem vody nižším než 1 ppm a iniciátor se přidává proti proudu dusíku. Reaktorek A se poté odplyní a odtaví od linky. Jeho obsah se ponechá polymerovat 90 hodin při -10°C . Za tuto dobu zpolymeruje 28 % monomeru, asi 5 % makromolekul tvoří živé řetězce, zbytek 23 % makrocykly. Do reaktoru B se předloží 2,5 g polystyrenu o molekulové hmotnosti 55 000 a reaktorek se přitaví na vakuovou linku. Za vakua 10^{-3} Pa se suší 6 hodin za občasného zahřátí na 100°C . Pak se nadesťluje sušený tetrahydrofuran a polystyren se v něm rozpustí.

Reaktorky A a B, oba opatřené break sealem, se přitaví na vysokovakuovou linku, nástav se vysuší a po rozbití break sealu se obsah reaktoru A vnese za míchání do reaktorku B. Viskozita systému roste. Za 24 hodin se spojený reaktorek rozřeže a produkt vysráží metamolem. Získá se 7,7 g polymeru, ze kterého se směsí isopropanol-voda 70/30 objemově vyextrahuje homopolymer tetrahydrofuranu. Zbytek není možno další extrakcí rozdělit. MMR spektra dokazují přítomnost roubovaného kopolymeru. Celkové množství kopolymeru svědčí, že prakticky každý makrokation se naroubuje. Vzniká produkt, v němž připadá jeden polytetrahydrofuranový roub o molekulové hmotnosti 8 000 na 250 benzenových jader polystyrenu. Získaný roubovaný polystyren má zlepšenou rázuvzdornost.

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1, pouze jako iniciátoru polymerace tetrahydrofuranu se použije sileniový dikationt v polovičním množství. Polymerní tetrahydrofuran má tedy dikationtový charakter. Produkt reakce tvoří nerozpustný gel svědčící o zesíťování polystyrenu alkylujícím dikationtem. Gel může být použit pro přípravu iontoměničů.

Příklad 3

Postupuje se jako v příkladu 1, avšak místo polystyrenu se předloží do reaktorku B polyvinylpyridin, získaný radikálovou polymerací vinylpyridinu.

Produkt reakce - roubovaný polyvinylpyridin - má charakter polyelektrolytu, protože část makrokationtů je vázána na N pyridinu za vzniku amoniové soli. Tuto část polytetrahydrofuranu lze odstranit.

205 887

drofuranu lze hydrolyticky odštěpit. Tento příklad ukazuje možnost vázání biologicky aktivních roubov na vhodný polymerní substrát, ze kterého se tyto rouby mohou v dalším kroku uvolňovat vhodnou rychlostí.

Příklad 4

Postupuje se jako v příkladu 1, pouze místo polystyrenu se nasadí polyetyltereftalát s malým množstvím kyseliny izoftalové místo tereftalové, který se po vysušení rozpustí v dichlormatanu místo tetrahydrofuranu. Produkt reakce je polyetyltereftalát, roubovaný polytetrahydrofuranem. Má odlišné reologické vlastnosti taveniny, což může být využito při zvláknování.

Příklad 5

Postupuje se jako v příkladu 1, avšak místo kyseliny chloristé se použije jako iniciátor polymerace fluorid fosforečný, vzniklý termickým rozkladem p-chlorbenzendiazoniumpentafluorofosfátu. Polymerace tetrahydrofuranu proběhne přísně živým mechanismem bez tvorby makrocyclů a doba polymerace k dosažení 28 % konverze se zkrátí na 41 hodin. Rouby polytetrahydrofuranu mají tedy molekulovou hmotnost asi 40 000. Získaný produkt obsahuje 1,4 hmotnostních dílů polystyrenu na 1 díl polytetrahydrofuranu, je neprůhledný, mikroheterogenní. Žádná ze složek se nemísí s druhou, k odmísení však nemůže dojít, protože jsou vázány chemickými vazbami.

Příklad 6

Za použití zařízení a postupu z příkladu 1 se v reaktorku A polymeruje 0,1 molu oktame-tylcyklotetrasiloxanu za iniciace 8,8 mmoly naftalennatria. Po 500 hodinách polymerace při 25 °C se systém ochladí na -10 °C a přidá se 17,6 mmolu sileniového dikationtu, aby se aniontová aktivní centra transformovala na kationtová. Do reaktorku B se předloží polystyren a pokračuje se podle příkladu 1. Produkt tvoří nerozpustný gel, protože silikonová komponenta má dikationtový charakter, ve kterém dvě naprosto nemísitelné složky jsou vázány chemicky.

Příklad 7

Podle příkladu 1 se v reaktorku A polymeruje 50 mmolů butadienu za iniciace 0,5 mmoly butyllithia. Po 1 hodině polymerace při -10°C se přidá 1 mmol sileniového dikationtu k transformaci aniontových center na kationtová. Do reaktorku B se nasadí podle příkladu 1 polystyren. Získá se produkt s kaučukovým charakterem.

Příklad 8

Postupuje se podle příkladu 1, místo polystyrenu se použije kopolymer propylen-styren, obsahující asi 5 % styrenu v řetězci polypropylen, získaný pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů. K extrakci polytetrahydrofuranu z produktu se použije horký isopropanol. Produkt obsahuje asi 8 % vázaného polytetrahydrofuranu. Jeho přítomnost zvyšuje hydrofilnost roubovaného polypropylenu.

Příklad 9

Postupuje se jako v příkladu 1, jen místo polystyrenu se použije blokový kopolymer (bS - bBD - bS, S styren, BD butadien) a velmi krátkými bloky polystyrenu. Získaný produkt obsahuje pět bloků THF - bS - bBD - S - THF (THF tetrahydrofuran). Bloky polytetrahydrofuranu zlepšují tekutost při vyšších teplotách.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob přípravy roubovaných polymerů a kopolymerů obsahujících aromatické skupiny alkylací, vyznačený tím, že na aromatická uskupení polymeru nebo kopolymeru se působí oligomerním nebo polymerním roubovacím činidlem obsahujícím buď jeden nebo více polymerních karbokationtů nebo polymerních karboxoniových iontů v prostředí neobsahujícím volné nízkomolekulární baze, vodu, alkoholy a aminy při teplotách nižších než 300 K.