



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203510
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 297/00

(22) Přihlášeno 23 10 78
(21) (PV 6868-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 01 83

(75)

Autor vynálezu

KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrCs.,
KUNZ MILAN ing. a
MAJEROVÁ KARLA PhDr., BRNO

(54) Způsob přípravy roubovaných kopolymerů substitucí halogenu

1

Vlastnosti polymerů se musí modifikovat, aby vyhověly různým požadavkům. Změny vlastností polymerů se dosahuje aditivou anebo přípravou kopolymerů. Aditiva mění vlastnosti polymerů jen v úzkých mezích, jejich směsi s polymery nejsou dostatečně stálé. Kopolymerace umožňuje přípravu širokého sortimentu plastů s regulovatelnými vlastnostmi.

Jedním ze způsobů kopolymerace je roubování, které se u polymerů obsahujících halogen používá k vnitřnímu měkčení, zvýšení stability, snášenlivosti s plnivými a barvícími látkami. Je známo roubování polymerů obsahujících halogen eliminací halogenu a polymerací kationtově polymerujícího monomeru na vzniklý karbokation [F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, D. Thompson: Polymer 19 (1978), 334] nebo pomocí trialkylaluminia [J. P. Kennedy, E. G. Melby: J. Polymer Sci. Pol. Chem. Ed. 13, (1975), 29; J. P. Kennedy, A. Vidal: J. Polymer Sci. Pol. Chem. Ed. 13, (1975) 1765, nebo makroanionty T. A. Orofino, F. Wenger, J. Chem. Phys. 67 (1963), 566, S. P. S. Yen Makromol. Chem. 81, (1965) 152].

Nyní bylo zjištěno, že polymery obsahující halogen lze roubovat i bloky kationtově polymerujících monomerů transformovaných na aniontové pomocí dianiontových

2

oligomerů, které byly použity k přípravě blokových kopolymerů podle AO 190 127.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy roubovaných kopolymerů substitucí halogenu v polymeru obsahujícím halogen blokem polymeru s aniontovým koncem, při kterém se na karbokation vzniklý eliminací halogenu z polymerního řetězce váže živý aniontový konec bloku kationtově polymerujícího monomeru, jehož růstové centrum bylo přeměněno pomocí transformačního dianiontového oligomeru.

Příklady polymerů obsahujících halogen jsou polyvinylchlorid a jeho kopolymery, vinylidenchlorid a jeho kopolymery, polyvinylfluorid a polyvinylidenchlorid a jejich kopolymery, chlorované polyolefiny, polytetrafluoretylén, trifluorchloretylén a případně i polymery obsahující brom.

Příklady kationtově polymerujících monomerů tvořících bloky roubovů jsou oxirany a jejich deriváty, laktony včetně derivátů, oxolan (tetrahydrofuran), dioxolan a jejich deriváty, oxepan, dále heterocykly obsahující dusík nebo síru jako jsou etylenimin, etylén sulfid a sulfolan.

Jako transformační dianiontové oligomery jsou nejvýhodnější oligomerní polystyryldianionty a poly-alfa-metylstyryldianionty s 4 až 12 monomerními jednotkami.

Přípravu roubovaných kopolymerů podle vynálezu lze realizovat tak, že na polymer se působí roztokem makroaniontu získaného transformací kationtového polymeru nebo se polymer obsahující halogen suspenduje v bezvodém rozpouštědle a při teplotách pod 273 K se na něj působí roztokem blokového kopolymeru kationtově polymerujícího monomeru s aniontovým koncem. Přitom se získá kopolymer s malým obsahem roubů, které jsou umístěny především na povrchu částic. Lze pracovat i tak, že se halogen obsahující polymer před roubováním rozpustí v rozpouštědle, což umožňuje získat kopolymery s vysokým obsahem roubů rozdělených pravidelněji po základním řetězci. Rouby mohou být v podstatě homopolymery nebo nejrozumnější druhy kopolymerů.

Výhodou roubování podle vynálezu proti dosud známým postupům je možnost přípravy kopolymerů s různě dlouhými rouby, což umožňuje přípravu kopolymerů s plynule měnitelnými vlastnostmi a rozmání-

tost kopolymerů použitelných k roubování.

Vynález osvětlí následující příklad, který však vynález nijak neomezuje ani nevymezuje.

Příklad 1

Do reaktoru vysušeného na vysokovakuumové lince se při teplotě 263 K smíchá 0,1 mmol živého polytetrahydrofuranu o průměrné molekulové hmotnosti $2 \cdot 10^4$ rozpuštěného v tetrahydrofuranu s 0,1 mmol lithné soli dianiontu tetrameru styrenu rovněž v tetrahydrofuranu. Po 10 minutách se získaný roztok přidá pod dusíkem k roztoku 10 g polyvinylchloridu o průměrné molekulové hmotnosti $1,2 \cdot 10^5$ rozpuštěného v tetrahydrofuranu. Po 4 hodinách při 263 K se reakce zastaví přidávkem metanolu, vysrážený kopolymer se promyje metanolem, odfiltruje a vysuší. Bylo získáno 13 g kopolymeru vnitřně měkčeného s vysokou rázovou pevností.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy roubovaných kopolymerů substitucí halogenu v polymeru obsahujícím halogen blokem polymeru s aniontovým koncem, vyznačený tím, že na karbokation vzniklý eliminací halogenu z poly-

merního řetězce se váže živý aniontový konec bloku kationtově polymerujícího monomeru, jehož růstové centrum bylo přeměněno pomocí transformačního dianiontového oligomeru.