ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

259598
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 F 222/06
C 08 F 255/02

(22) Prihlásené 17 03 87
(21) (PV 1799-87.J)

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 03 89

(75)
Autor vynálezu CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA doc. ing. CSc., RATTAY VLADIMÍR ing., KIZLINK JURAJ ing. CSc., GODÁLYOVÁ VIERA, BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy kopolyméru styrén-maleínanhydrid alebo alfa-metylstyrén-maleínanhydrid

1

Kopolymér styrén-maleínanhydrid alebo alfa-metylstyrén maleínanhydrid sa pripravuje za iniciácie peroxidu izotaktického práškového polypropylénu s obsahom 1,7 . 10^{-2} až 17,9 . 10^{-2} % hmot. peroxidického kyslíka, pričom na maleínanhydrid sa pôsobí styrénom alebo alfa-metylstyrénom v hmotnostnom pomere 1 : 2 až 2 : 1 v rozpúšťadle vybratom zo skupiny zahŕňajúcej benzén, toluén, dioxán a etylacetát pri 60 až 80 °C počas 0,5 až 5 hodín za vzniku kopolyméru a očkovaného polypropylénu, pričom vytvorený kopolymér sa od tuhej fázy očkovaného polypropylénu oddelí odfiltrovaním vo forme acetónového roztoku a vyzráža vodou. Kopolymér je možné použiť ako medzifázové činidlo pri príprave kompozitov polymérov s novými vlastnosťami alebo na fixáciu látok so špeciálnym účinkom.

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy kopolymérov styrénu a jeho derivátu s maleínanhydridom, pričom iniciátorom polymerizácie je hydroperoxid oxidovaného práškového izotaktického polypropylénu.

Pri doterajšej príprave kopolymérov tohoto typu sa používali nízkomolekulové peroxidy alebo α,α'-azo/-bis-izobutyronitril, využívali sa techniky ionizačné, vplyvom svetla, mechanického namáhania, mechanicko-chemické metódy a iné spôsoby iniciácie polymerizácie. Polymér často obsahoval zvyšky iniciačného systému, prevedenie polymerizácie bolo energeticky náročné a pre spontánny priebeh polymerizácie často nízko reprodukovateľné. Dosiaľ sa nevyužívali k iniciácii kopolymerizácie uvedenej zmesi monomérov peroxidické centrá na povrchu oxidovaného izotaktického práškového polypropylénu.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu polymerizáciou zmesi monomérov styrén-maleínanhydrid alebo α-metylstyrén-maleínanhyrid, podstatou ktorého je, že reakcia sa iniciuje peroxidom izotaktického práškového polypropylénu s obsahom $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ až $17{,}9 \cdot 10^{-2}$ % hmot. peroxidického kyslíka, pričom na maleínanhydrid sa pôsobí styrénom alebo alfa-metylstyrénom v hmotnostnom pomere 1 : 2 až 2 : 1 v rozpúšťadle vybratom zo skupiny zahrňujúcej benzén, toluén, dioxán a etylacetát pri 60 až 80 °C počas 0,5 až 5 hodín za vzniku kopolyméru a očkovaného polypropylénu, pričom vytvorený kopolymér sa od tuhej fázy očkovaného polypropylénu oddelí odfiltrovaním vo forme acetónového roztoku a vyzráža vodou. Iniciátorom polymerizácie monoméru (M) sú peroxidické centrá na povrchu oxidovaného polypropylénu (PP), ktoré sa pri zvýšenej teplote rozkladajú homolyticky na radikály:

$$PP{-}OOH \longrightarrow PP{-}O^{\circ} + {}^{\circ}OH$$

Vzniklé radikály za prítomnosti monoméru spôsobujú tvorbu nenaviazaného ale i naviazaného polyméru:

$$^{\circ}O + n(M) \longrightarrow OH{-}(M)_m$$

homopolymér

$$PP{-}O^{\circ} + n(M) \longrightarrow PP{-}O{-}(M)_n$$

očkovaný polypropylén

Ak sa pri polymerizácii použije dvojica monomérov, môže vznikať nenaviazaný a tiež naviazaný kopolymér. V prípade použitia styrénu s maleínanhydridom, vzhľadom na ich nízke hodnoty kopolymerizačných parametrov, vzniká alternujúci typ kopolyméru. Zväčša sa pri polymerizácii používa ekvimolárna zmes týchto monomérov. Polymerizácia sa robí v prostredí organického rozpúšťadla oboch monomérov; nenaviazaný kopolymér môže byť v ňom rozpustný (prípad použitia etylacetátu alebo dioxánu) alebo nerozpustný a vylučuje sa do heterogénnej fázy (benzén, toluén). Reakcia má exotermický charakter, preto je nutné udržiavať konštantnú teplotu reakcie a pracovať s možnosťou návratu destilujúceho rozpúšťadla. Nenaviazaný kopolymér sa v prípade dvojice styrén-maleínanhydrid od tuhej fázy očkovaného polypropylénu oddelí rozpustením v acetóne. Z neho sa získa vyzrážaním vodou. Anhydridové skupiny kopolyméru sa nesmú kontaktovať s látkami, ktoré ich otvárajú, ako sú amíny, anorganické lúhy, nižšie alkoholy a pod. Voda kopolymér nezmáča a preto s anhydridovými skupinami nereaguje. Zámena styrénu za α-metylstyrén v zmesi s maleínanhydridom spôsobuje, že sa vo veľkej prevahe tvorí nenaviazaný kopolymér. Príznakom nevhodne voleného pomeru objemu rozpúšťadla k ostatným zložkám systému je tuhá finálna vzorka po polymerizácii, ktorá je obtiažne spracovateľná. Pri výbere rozpúšťadla monomérov je výhodné používať benzén, toluén a iné látky, v ktorých sa nenaviazaný polymér nerozpúšťa. Technika vytvárania peroxidických centier na povrchu práškového polypropylénu kyslíkom obohateným ozónom sa robí vo fluidnej vrstve; jej prevedenie mimo laboratórne podmienky je obtiažne. Vhodnejšia sa javí technika oxidácie pomocou gama-žiarenia za prítomnosti kyslíka. Oxidácie za tepla prinášajú sebou rozpad peroxidov a tvorbu celého radu sekundárnych produktov. Stanovenie hydroperoxidu oxidovaného polypropylénu sa robilo jodometrickou metódou. Kopolymér styren-maleínanhydrid obsahujúci ako nepolárne, tak i polárne skupiny môže slúžiť napríklad ako medzifázové činidlo pri miešaní polymérov a plnív rozdielnej polarity. Okrem toho reaktívne anhydridové skupiny na tuhom polymérnom nosiči možno využiť na polyméranalogické reakcie, ktorými sa môžu napríklad viazať látky so špeciálnym účinkom. Forma alternujúceho kopolyméru je pre posledný prípad výhodná, lebo vzájomná interakcia polárnych skupín kopolyméru je tu obmedzená. Takto pripravený kopolymér má oproti kopolyméru pripravenom za prítomnosti nízkomolekulového peroxidu zvýšenú tepelnú stabilitu (maximálna rýchlosť rozkladu na vzduchu je pri 32 °C) hlavne vplyvom neprítomnosti zvyškového peroxidu, ktorý sa odfiltroval s tuhou fázou polypropylénu. Súčasne sa tvorí kopolymér s vyššou molekulovou hmotnosťou (6.10^5). Možnosť prípravy kopolyméru α-metylstyrén-maleínanhydrid poskytuje využitie aj iného monoméru ako široko využívaného styrénu. Zloženie polymerizačného systému za prítomnosti makromolekulového iniciátora je jednoduché a nenáročné na špeciálne chemikálie. Pritom so zavedením vynálezu nie sú spoje-

né vo výrobnom sektore nákladné investície a nepožaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov pri príprave polymérov.

Spôsob prípravy kopolymérov styrén (resp. α-metylstyrén)-maleínanhydrid za iniciácie peroxidom izotaktického polypropylénu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch, pričom sa iba na tieto neobmedzuje.

Príklad 1

Do reakčnej nádoby opatrenej miešadlom a spätným chladičom sa v atmosfére dusíka dávkujú komponenty v tomto poradí: 100 hmot. d. ozonizovaného izotaktického práškového polypropylénu s $3{,}4 . 10^{-2}$ percent hmot. hydroperoxidu stanoviteľného s KJ v prostredí kyseliny octovej, 128 hmot. d. práškového maleínanhydridu, 136 hmot. d. čerstvo predestilovaného styrénu a 527 hmot. d. benzénu. Obsah nádoby sa za miešania udržiava pri 80 °C. Po skončení reakcie sa obsah nádoby ochladí. Je výhodné oddeliť kvapalnú fázu benzénu a až potom k hustému produktu pridať 1 000 hmot. d. acetónu na rozpustenie kopolyméru styrén-maleínanhydrid, acetónový roztok sa oddelí od tuhej fázy polypropylénu odfiltrovaním. Z acetónového roztoku sa vodou vyzráža nenaviazaný kopolymér, ktorého množstvo po vysušení sa vyjadrí v hmot % (% St-Ma). Po 1 hodinovej reakcii bola konverzia 23,4 % ST-MA.

Ďalšie príklady č. 2 až 9 prípravy kopolymérov maleínanhydridu za iniciácie peroxidom izotaktického polypropylénu zhrňuje tabuľka 1 pri zachovaní postupu v príklade 1.

Tabuľka 1

Príklady 2 až 9 pre 100 hmot. d. oxidovaného izotaktického práškového polypropylénu

Príklad č.	Polypropylén spôsob oxidácie	Polypropylén hydroperox. % hmot. x10²	Maleínanhydrid hmot. d.	Styrén hmot. d.	Rozpúšťadlo hmot. %	Teplota °C	Čas h	ST-MA hmot. %
2	ozonizácia	1,7	128	136	Benzén 527	80	1	18,6
3		3,4	73	77	Benzén 264	60	1	17,4
4			128	136	Toluén 610	80	1,5	23,0
5*			128	136	Etylacetát 135	70	2	29,2
6*			128	138	Dioxán 155	70	2	53,3
7			128	154**	Benzén 176	80	5	52,3
8	γ-žiarenie kyslík	12,8	128	136	Benzén 527	80	0,5	36,2
9	γ-žiarenie vzduch	17,9	128	136	Benzén 527	80	0,5	48,9

* — kopolymér bol rozpustný v použitom rozpúšťadle
** — namiesto styrénu sa použil α-metylstyrén

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kopolyméru styrén-maleínanhydrid alebo alfa-metylstyrén-maleínanhydrid vyznačujúci sa tým, že reakcia sa iniciuje peroxidom izotaktického práškového polypropylénu s obsahom $1{,}7 . 10^{-2}$ až $17{,}9 . 10^{-2}$ % hmot. peroxidického kyslíka, pričom na maleínanhydrid sa pôsobí styrénom alebo alfa-metylstyrénom v hmotnostnom pomere 1 : 2 až 2 : 1 v rozpúšťadle vybratom zo skupiny zahrňujúcej benzén, toluén, dioxán a etylacetát pri 60 až 80 °C počas 0,5 až 5 hodín za vzniku kopolyméru a očkovaného polypropylénu, pričom vytvorený kopolymér sa od tuhej fázy očkovaného polypropylénu oddelí odfiltrovaním vo forme acetónového roztoku a vyzráža vodou.