



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240627

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 23 05 84
(21) PV 3859-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 77/42
C 08 F 255/02

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob modifikace polyalkenů

Modifikace polyalkenů na kationtových centrech zavedených do polyalkenů pomocí nízkomolekulárních dikationtů. K modifikaci se používá siloxanů obsahujících metylové, vinylové, fenylové, trifluorpropylové anebo kyanopropylové skupiny. Získají se modifikované polyalkeny, které jsou vhodné pro výrobu kompozitů polyalkenů s minerálními plnivy.

Vynález se týká modifikace polyalkenů. Průmyslově vyráběné polyalkeny (polypropylen, polyetylen, jejich kopolymery a kopolymery propenu či etylenu 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 snášitelnost směsí polymer-plnivo je úprava polymeru samotného. Dokážeme-li vestavět do řetězců matričního polymeru bloky či roury z polárních polymerů, majících afinitu k plnivu, obklopí domény z těchto bloků či rour - 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 oddělení nesourodých materiálů a kompozity jsou v širokém intervalu teplot a intenzity působících sil stále. Mají-li bloky či roury navíc elastický charakter, mohou účinně tlumit i mezifázové působící napětí. Důsledkem jsou pak lepší mechanické vlastnosti kompozitů. Bloky i roury tající při nižší teplotě než krystalický 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.

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.

Je známo, že za velmi mírných podmínek, za nichž nedochází k destrukcím či degradacím makromolekul polyalkenů, lze generovat na řetězcích polyalkenů kationtové centra, na nichž polymerují vhodné monomery za vzniku blokových a roubovaných kopolymerů. (Tento způsob je popsán například v ČS 190 127; ČS 192 242; ČS 220 722; ČS 238 488). Uvedené možnosti byly nyní rozšířeny o nález, že kompatibilizující bloky a roury je možno vytvořit z polysiloxanů.

Předmětem vynálezu je způsob modifikace polyalkenů roubovanou polymerací kationtově polymerujících monomerů na kationtových centrech zavedených do polyalkenů reakcí s dikationty, při kterém jsou modifikačním činidlem siloxanové monomery obsahující metylové, vinylové, fenyllové, trifluorpropylové anebo kyanopropylové skupiny.

Podle vynálezu se působí na polyalken, rozptýlený ve vhodném činidle (například tetrahydrofuranu, nitrometanu) oligomerním dikationtem (například siloxaniovým - viz AO 192 242 nebo některým z popsaných AO 238 488). Interakcí těchto komponent se na povrchu těchto částíček polyalkenu vytvoří kationtové centra, na nichž v dalším kroku polymeruje siloxanový monomer (například oktametylcyklotetrasiloxan, eventuálně cyklické siloxanové monomery s fenylly na křemících, nebo s metyly a vinyly, metyly a trifluorpropyly, metyly a kyanokalkyly) respektive dva nebo více druhů siloxanových monomerů s různými substituenty.

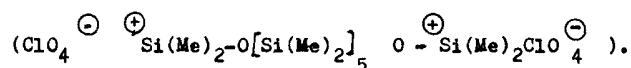
Z produktů se případně vyextrahují siloxanové homopolymery, vzniklé z části monomerů v důsledku přenosových a výměnných reakcí kationtového charakteru. Separace homopolymerů nemusí být vždy nutná. Na polyalken se působí v prostředí nedeaktivujícím ionty nízkomolekulárním dikationtem a k produktu interakce polyalkenu s dikationtem se přidá siloxanový monomer, (a to buď s jedním druhem vyjmenovaných substituentů, nebo několika ve

vhodném poměru), který zpolymeruje za vzniku bloků a/nebo roubů buď v bezvodém prostředí, nebo za přítomnosti kokatalytického množství protogenních látek, jako je voda, alkoholy atd.

Vynález osvětlí následující příklady:

P ř í k l a d 1

K 1,5 g komerčního polypropylenu, dosušeného pomocí vysokého vakua a suspendovaného v 20 cm³ tetrahydrofuranu se za laboratorní teploty přidá 0,18 mmolu siloxoniového di-kationtu



Po 24 hod, se k produktu interakce přideštiluje 15 cm³ oktametylcyklotetrasiloxanu. Po 14 dnech uchování za laboratorní teploty se produkt vyextrahuje n-heptanem (v němž se rozpustí nezakotvené polysiloxany a polytetrametylenoxid. Získá se 2,4 g kopolymeru s výraznými vlastnostmi mezifázově aktivních činidel.

P ř í k l a d 2

Postupuje se jako v příkladu 1, místo polypropylenu se modifikuje polyetylen. Spolu se siloxanovým monomermem se přidá 0,09 mmolu vody jako kokatalyzátor. Získá se 1,8 g kopolymeru (polyetylen je méně reaktivní než polypropylen) mezifázově aktivního.

P ř í k l a d 3

Postupuje se jako v příkladu 2, modifikuje se kopolymer etylenpropylen. Výtěžek 2,1 g terpolymeru, má opět silně mezifázově aktivní účinky.

P ř í k l a d 4

Postupuje se jako v příkladu 2, místo polyetyleny se modifikuje kopolymer etylenu s 1-butenem. Produkt 1,8 g terpolymeru je též mezifázově aktivní.

P ř í k l a d 5

Postupuje se jako v příkladu 2, avšak modifikuje se ternární kopolymer propylen-etylen-1,3-butadien. Produkt, 2,6 kopolymeru vykazuje opět mezípvrchovou aktivitu.

P ř í k l a d 6

Postupuje se jako v příkladu 1, místo oktametylcyklotetrasiloxanu se použije okta-fenylcyklotetrasiloxanu. Produkt se extrahuje toluenem. Výtěžek 1,9 g, produkt obsahuje 0,4 g polysiloxanové složky.

P ř í k l a d 7

Postupuje se jako v příkladu 1 (s kokatalytickým množstvím vody jako v příkladu 2), avšak k modifikaci se použije směs oktametylcyklotetrasiloxanu a tetrametyltetravinylycyklotetrasiloxanu (4:1 molárně). Rezultující kopolymer (2,1 g) má nejen vlastnosti polymerního tenzidu, je možno jej i dostatečně radikálně zesíťovat.

P ř í k l a d 8

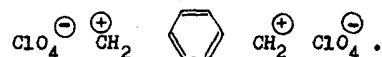
Postupuje se jako v příkladu 7, k modifikaci se použijí oktametylcyklotetrasiloxan, tetrametyl tetra(trifluoropropyl) cyklotetrasiloxan a tetrametyltetrakyanopropylcyklotetrasiloxan (10:1 molární). Rezultující kopolymer (1,8 g) má kompatibilizující vlastnosti a je resistentní vůči minerálním olejům.

P ř í k l a d 9

Postupuje se jako v příkladu 1, místo tetrahydrofuranu se k suspenzi polypropylenu použije nitrometan. Výtěžek a vlastnosti produktu odpovídají výsledkům z příkladu 1, extrakce je však snazší pro nepřítomnost polytetrametylenoxidu.

P ř í k l a d 10

Postupuje se jako v příkladu 1, místo siloxoniového dikationtu se použije stejné molární množství dichloristanu p-xylen diylla



Získaný kopolymer měl vlastnosti produktu z příkladu 1. Způsob modifikace polyolefinů dle tohoto vynálezu má následující výhody:

Kompatibilizující bloky a rouby obsahují siloxanové vazby jako většina minerálních plniv. Příbuznost složení kompatibilizující složky pevně vázané na uhlovodíkovou matici plniva zajistí maximální snášlivost kompozitu. Vhodnou volbou siloxanových monomerů, jmenovitě například s vinylovými substituenty, lze zajistit dodatečně zesíťování kompatibilizující mezivrstvy, což je pro mnohé účely vysoce žádané. Elastomerní vlastnosti polysiloxanů mohou tlumit pnutí a neutralizovat nepříznivé síly, což v důsledku opět zlepšuje mechanické vlastnosti kompozitů. Bloky a rouby polysiloxanů působí jako vnitřní směkčovadlo. Umožní zpracování kompozitu za mírnějších podmínek (při nižší teplotě a tlaku respektive zkrátí se doba působení těchto faktorů).

Při modifikaci nedochází k degradaci či síťování polyalkenů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob modifikace polyalkenů roubovanou polymerací kationtově polymerujících monomerů na kationtových centrech zavedených do polyalkenů reakcí s dikationty, vyznačený tím, že modifikačním činidlem jsou siloxanové monomery obsahující metylové, vinylové, fenyllové, trifluorpropylové anebo kyanopropylové skupiny.