



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 824

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 04 04 80

(21) PV 2354 - 80

(51) Int. Cl.³

C 08 F 259/08

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu KAŠPAR MIROSLAV CSc, ŠTĚPÍ
TREKOVAL JIŘÍ ing.DrSc., PRAHA

(54) Způsob vytvoření chemicky vázaných polymerních vrstev na povrchu polytetrafluorethylenu

Vynález se týká způsobu vytvoření chemicky vázaných polymerních vrstev na povrchu polytetrafluorethylenu.

Způsob vytvoření chemicky vázaných polymerních vrstev na povrchu polytetrafluorethylenu spočívá v tom, že se na povrch polytetrafluorethylenu působí roztokem difenylethyltrilithia v inertním rozpouštědle a na takto aktivovaný substát se aniontovou polymerací naroubuje jeden nebo více aniontově polymerovatelných monomerů.

Vynález se týká vytvoření chemicky vázaných polymerních vrstev na povrchu polytetrafluorethylenu (teflonu).

Polytetrafluorethylen (teflon) je velmi perspektivní hmota zvláště pro využití v elektronice pro vysoký izolační odpor, prakticky neměřitelný ztrátový činitel tg až do nejvyšších kmitočtů (řádově desítky GHz) a v neposlední řadě i vysokou teplotní odolnost. Jeho dosavadní malá využitelnost je oddůvodněna obtížným zpracováním, zejména nemožností pevného spojování lepením a tmelením. V poslední době byl vypracován postup lepení polytetrafluorethylenu po aktivaci povrchu podle čs. autorského osvědčení 179 091. Firma Siemens používá postup vakuového napařování kovových vrstev na polytetrafluorethylen, tzv. metoda SICUFOL. Jelikož se jedná o použití vysokého vakua, je tento způsob nákladný a jeho využití v podmínkách domácího průmyslu nerentabilní. Obtíže chemické úpravy povrchu polytetrafluorethylenu spočívají v jeho nepatrné chemické reaktivitě, bylo proto hledáno činidlo, které by dostatečně rychle reagovalo s polytetrafluorethylenem při jinak malé agresivitě a nízkých ekonomických nákladech.

Nyní bylo zjištěno, že polytetrafluorethylen reaguje s iniciátorem aniontové polymerizace difenylethyltrilithiem $\text{Li}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{Li})-\text{CH}(\text{Li})-\text{C}_6\text{H}_5$ (podle čs. autorského osvědčení AO 203519), který obsahuje tři atomy lithia a umožňuje navázání nejrůznějších polymerů na povrch polytetrafluorethylenu.

Způsob vytvoření chemicky vázaných polymerních vrstev na povrchu polytetrafluorethylenu podle vynálezu spočívá v tom, že se na povrch polytetrafluorethylenu působí roztokem difenylethyltrilithia v inertním rozpouštědle a na takto aktivovaný substrát se aniontovou polymerací naroubuje jeden nebo více aniontové polymerovatelných monomerů.

Iniciátor aniontové polymerizace difenylethyltrilithium velmi rychle reaguje s polytetrafluorethylenem, přičemž nezreagují všechny atomy lithia, čímž se vytvoří na povrchu polytetrafluorethylenu organolithné skupiny. Přidáním libovolného monomeru, schopného aniontové polymerizace, dochází k nárůstu řetězců tohoto polymeru na povrch polytetrafluorethylenu. Tyto polymerní řetězce lze zakončit různými funkčními skupinami. Například terminací oxiranem se získají hydroxylové skupiny na konci každého řetězce. Hydrofilní povrch polytetrafluorethylenu lze získat i jinými způsoby, například pokrytím povrchu polytetrafluorethylenu polyizoprenem a následnou hydrofilizací povrchové vrstvy krátkodobým ponořením do roztoku kysličníku chromového ve vodě nebo do chromsírové směsi.

Hydroxylové skupiny na povrchu polytetrafluorethylenu lze vytvořit i adicí oxiranu na alkylolithné skupiny aktivovaného polytetrafluorethylenu (teflonu). Hydrofilizovaný polytetrafluorethylen (teflon) lze pokovovat běžnými způsoby. Velmi dobrou přilnavost má vrstva mědi, vytvořená bezproudovým pokovením na polyizoprenovém podkladu, aktivovaném CrO_3 a SnCl_2 . Bylo také ověřeno následné galvanické zesilování měděné vrstvy a galvanické stříbření a niklování.

Vrstva polyizoprenu silná jen několik mikronů neovlivní podstatně dielektrické vlastnosti základního materiálu, totéž platí pro polystyren. Vrstvy methakrylátů jsou pro následné pokovování méně vhodné, adheze kovové vrstvy je zde značně nižší. Napolymerované vrstvy lze lepit běžnými lepidly podle druhu polymeru, kovové vrstvy lze velmi dobře pá-

212 824

jet bez znatelné ztráty pevnosti.

Příklad 1

Z polytetrafluorethylenové (teflonové) fólie tloušťky 0,1 mm byly nastříhány a zváženy proužky o hmotnosti cca 0,5 g, které byly odmaštěny varem v chloroformu a vysušeny při 120 °C. Vzorky byly vloženy do zábrusové dělicí nálevky objemu 50 ml a zavedena inertní atmosféra suchého argonu. Dále bylo nadávkováno 30 ml suchého benzenu (sušený CaH_2) a 10 ml roztoku trifunkčního iniciátoru o koncentraci 0,1 mol/l připraveného podle čs. autorského osvědčení A.O. 203519. Reakční doba 30 minut za občasného promíchání. Poté byl roztok odstraněn spodním kohoutem a za stálého přívodu argonu nadávkováno 30 ml suchého benzenu a 10 ml čerstvě destilovaného izoprenu. Směs byla ponechána 12 hodin při laboratorní teplotě, roztok odstraněn a místo argonu přiveden proud suchého CO_2 k vytvoření koncových karboxylových skupin. Po 10 minutách byly vzorky vyjmuty a zbytky ulpělého polymeru odstraněny několikahodinovým varem v chloroformu pod zpětným chladičem. Po vysušení (120 °C) byly vzorky váženy.

Vzorek č.:	1	2	3	4	5
Přírůstek hmotnost:	4,40 %	4,97 %	4,56 %	4,53 %	4,49 %

Vzorky č. 2 a 5 byly podrobeny následné adici bromu v CCl_4 na zbylé dvojné vazby polyizoprenu (přírůstek 2,90 %, 2,43 % hmotnosti), a eliminaci bromu chinolinem (úbytek hmotnosti 2,10 % a 2,04 %). Z těchto údajů lze vypočítat poměr 1,4 a 1,2 adice izoprenových skupin, který je přibližně 2,5. Brom adovaný na konci 1,2 adičních segmentů se totiž za těchto podmínek neodštěpuje.

Příklad 2

Vzorky připraveny a iniciátor nadávkován jako v příkladě 1. Po odstranění iniciátoru bylo nadávkováno 30 ml benzenu a 2 ml destilovaného a sušeného (CaH_2) styrenu. Další postup byl rovněž stejný jako v příkladu 1. Hmotnost vzorků se zvýšila v průměru o 0,6 %.

Příklad 3

Při práci se postupovalo jako v příkladě 2 s tím rozdílem, že namísto styrenu bylo použito stejné množství (2ml) methylmethakrylátu. Reakční doba byla zkrácena na 20 minut. Hmotnost vzorků se zvýšila o 0,5 %, 0,69 % a 0,75 %.

Příklad 4

Postup byl analogický jako v příkladě 3 s tím, že polymerace byla provedena při teplotě - 30 °C. Změna hmotnosti vzrostla v průměru na 2 %.

Příklad 5

Vzorky byly neaktivovány, tj. vystaveny působení iniciátoru jako v případě 1. Po odstranění iniciátoru bylo dávkováno 30 ml benzenu a 10 ml suchého allylglycidyletheru. Po uplynutí 1 hodiny byla provedena terminace vodou. Byly získány hydrofilní vzorky teflonu. Přírůstek hmotnosti nebyl měřen.

Příklad 6

Vzorky 1,3,4 z příkladu 1 byly ponořeny na dobu dvou minut do roztoku 10g CrO_3 v 50 ml vody 50 °C teplého. Poté byly promyty destilovanou vodou a několikrát povařeny ve vodě

k úplnému odstranění zbytků chromových sloučenin, po promytí alkoholem byly vzorky sušeny při 100 °C. Byly získány vzorky s dobře hydrofilním povrchem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vytvoření chemicky vázaných polymerních vrstev na povrchu polytetrafluorethylenu, vyznačený tím, že se na povrch polytetrafluorethylenu působí roztokem difenylethyltrialithia v inertním rozpouštědle a na takto aktivovaný substát se aniontovou polymerací naručuje jeden nebo více aniontově polymerovatelných monomerů.