



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255664

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 255/00
C 08 F 2/46

(22) Přihlášeno 05 04 86

(21) PV 2445-86.Y

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)
Autor vynálezu

ŠULC JIŘÍ ing., VACÍK JIŘÍ ing. CSc., PETRÁNEK JAROMÍR ing. CSc.,
RYBA OLEN RNDr. CSc., PRAHA, KOLLER ALEŠ dr. ing. CSc.,
HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob radiačního roubování polyolefinů

Řešení se týká způsobu radiačního roubování polyolefinů ve stavu zbotnalém roztokem roubovaného monomeru, zvoleného ze souboru zahrnujícího kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou a jejich reaktivní deriváty, vyznačující se tím, že se roubování provádí v přítomnosti účinných inhibitorů radikálové polymerace ze skupiny vícemocných fenolů a zároveň v přítomnosti účinných přenašečů řetězce ze skupiny halogenovaných alifatických uhlovodíků a merkaptosloučenin.

Vynález se týká radiačního roubování polyolefinů volnou kyselinou methakrylovou nebo akrylovou a jejich polymerace schopnými deriváty dostatečně rozpustnými v použitém prostředí, jako jsou anhydridy, halogenidy nebo snadno zvydelnitelné estery. Prostředím je obvykle nějaký uhlovodík jako například benzen nebo toluen, které mají nízkou nebo střední konstantu přenosu. Rozpouštědla i monomery, jimiž se roubuje, se obvykle používají v čistém stavu prostém inhibitorů a jiných látek s vysokou konstantou řetězce. Známými postupy se získají roubované kopolymery s poměrně dlouhými, avšak nepříliš četnými postranními řetězci poly(methakrylové kyseliny) nebo poly(akrylové kyseliny) a/nebo řetězce na bázi polymerovatelných derivátů kyseliny (meth)akrylové, jako jsou anhydridy, halogenidy nebo estery, které umožňují dodatečně snadno uvolnit kyselé skupiny hydrolýzou nebo zvydelněním.

Podstatou vynálezu je způsob radiačního roubování polyolefinů ve stavu zbotnalém roztokem roubovaného monomeru zvoleného ze souboru zahrnujícího kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou a jejich reaktivní deriváty, jehož podstata spočívá v tom, že se roubování provádí v přítomnosti účinných inhibitorů radikálové polymerace ze skupiny vícemocných fenolů a zároveň v přítomnosti účinných přenašečů řetězce ze skupiny halogenovaných alifatických uhlovodíků a merkaptosloučenin.

Vynález vychází z předpokladu, že zejména pro dialytické a elektrodialytické membrány a dutá vlákna je příznivější struktura roubovaného kopolymery, v níž jsou velmi četné, avšak krátké, často jednočlenné postranní řetězky zmíněných kyselin. Roubovaný kopolymer tím nabývá mnohem pravidelnější strukturu bez příliš velkých hydrofobních a hydrofilních domén, takovou, při níž mohou hlavní řetězce být případně uspořádány paralelně a vytvářet zčásti i krystalickou strukturu, poskytující roubovanému kopolymery ve zbotnalém stavu vyšší pevnost při stejném obsahu postranních kyselých skupin.

Podle vynálezu se toho dosáhne tím, že se radiační roubování polyolefinů zbotnalých rozpouštědlem a zároveň monomery, který se má naroubovat, provádí v přítomnosti účinných inhibitorů radikálové polymerizace jako je hydrochinon nebo terc. butylpyrokatechol, které brání vzniku dlouhých řetězců jak naroubovaných, tak i volných z přítomného monomeru a zároveň v přítomnosti účinného přenašeče řetězce jako jsou například halogenové alifatické uhlovodíky nebo látky s volnou skupinou -SH. Příkladem lze jmenovat tetrachlormethan, chloroform a bromoform, případně kyselinu thioctovou nebo ethylbromid.

Výhodné je volit takové botnadlo resp. rozpouštědlo, ve kterém se nerouzpouští nebo špatně rozpouští homopolymer, který by případně vznikl z naroubovávaného monomeru na povrchu roubovaného polymeru. Takovým rozpouštědlem je v případě volné kyseliny methakrylové například benzen nebo toluen. Případně vzniklý homopolymer tvoří pak na povrchu roubovaného polymeru nebo kopolymery jemný prášek, který se dá snadno odstranit za sucha.

Jako základní materiály lze použít i polymery a kopolymery ethylenu, propylenu, vinylbromidu, vinylchloridu a vinylfluoridu, případně s dalšími ko-monomery jako je akrylonitril, hydroxyethylmethakrylát, methakrylové estery s nižšími alifatickými alkoholy aj.

Čím je základní polymer nebo kopolymer méně krystalický, a tím tedy i botnavější, tím více monomeru se dá na něj naroubovat. Proto je například vysokotlaký polyethylen vhodnější než nízkotlaký, kopolymer ethylenu s propylenem vhodnější než polypropylen, různé kopolymery vinylfluoridu vhodnější než poly(vinylfluorid) apod.

Je výhodné provádět radiační roubování jako obvykle za vyloučení molekulárního kyslíku.

Jako zdroj účinné radiace lze použít jakékoli zařízení produkující krátkovlnné UV záření (výhodně za přidání benzoinu nebo jeho derivátů), Roentgenova záření a gamma-paprsků, například ^{60}Co .

P ř í k l a d 1

Fólie tloušťky 25 μm z vysokotlakého polyethylenu byla ponořena do nádoby obsahující dusíkem probublanou směs 70 dílů hmot. bezvodého benzenu, 5 dílů tetrachlormethanu a 25 dílů kyseliny methakrylové, inhibované 200 ppm hydrochinonu a vysušené. Nádoba byla hermeticky uzavřena a po 2 hodinách botnění při 20 $^{\circ}\text{C}$ ozářena zářičem Co^{60} intenzity 20 000 rad/h celkovou dávkou 0,85 Mrad.

Po otevření nádoby byla fólie vyjmuta a usušena. Po odstranění kyseliny polymethakrylové, která ulpívá na fólii jako bílý prášek byla fólie zbotnána v 5% vodném roztoku hydroxidu draselného 2 hodiny při 70 $^{\circ}\text{C}$. Potom byla fólie prána 24 hodin ve vyměňované destilované vodě a usušena. Množství naroubované kyseliny methakrylové dosáhlo 65 % hmot. vzhledem k původní hmotnosti polyethylenu. Fólie vykazuje v systému 0,2/0,1 mol KCl membránový potenciál -14,7 mV, kterému odpovídá transportní číslo draselného iontu 0,957 a permselektivita 91,6 %. Plošný odpor fólie v 0,5 mol NaCl je 340 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$.

P ř í k l a d 2

Dutá vlákna z kopolymeru ethylenu s propylenem (10 hmot. d.:1) byla zbotnána do rovnovážného stavu roztokem 20 dílů methakryloylchloridu v 75 dílů toluenu a 5 dílech bromformu v přítomnosti 300 ppm terc-butylpyrokatecholu 1 hodinu při 25 $^{\circ}\text{C}$. Potom bylo přadeno vyjmuto z lázně a ozařováno stejně jako v příkladu 1. Po odpaření rozpouštědel a zpracování 5% draselným louhem, vyprání a usušení obsahovala vlákna 48 hmot. dílů naroubované kyseliny methakrylové, vzhledem k výchozí hmotnosti vláken.

P ř í k l a d 3

Folie tloušťky 30 μm z vysokotlakého polyethylenu byla ponořena do nádoby obsahující dusíkem probublanou směs 70 dílů hmot. bezvodého benzenu, 5 dílů dodecylmerkaptanu a 25 dílů kyseliny methakrylové inhibované 150 ppm hydrochinonu a vysušené.

Po hermetickém uzavření a 2 hodinách botnění byla nádobka ozářena zářičem Co^{60} intenzity 20 000 rad/h celkovou dávkou 0,9 Mrad. Po otevření nádoby byla folie vyjmuta a vysušena a zbotnána v 5% vodném roztoku hydroxidu sodného 2 hodiny při 70 $^{\circ}\text{C}$. Potom byla folie vyprána 24 hodin ve vyměňované destilované vodě a usušena. Množství naroubované kyseliny methakrylové dosáhlo 55 % hmot. vzhledem k původní hmotnosti polyethylenu.

Folie vykazuje v systému 0,2/0,1 mol KCl membránový potenciál -15,2 mV a permselektivitu 92,3 %.

Plošný odpor folie v 0,5 mol NaCl je 330 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob radiačního roubování polyolefinů ve stavu zbotnalém roztokem roubovaného monomeru zvoleného ze souboru zahrnujícího kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou a jejich reaktivní deriváty, vyznačující se tím, že se roubování provádí v přítomnosti účinných inhibitorů radikálové polymerace ze skupiny vícemocných fenolů a zároveň v přítomnosti účinných přenašečů řetězce ze skupiny halogenovaných alifatických uhlovodíků a merkaptosloučenin.

1 - výkres