



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248854

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 30 05 85
/21/ PV 3879-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 81/02,
C 08 G 65/44,
C 08 F 210/06

(40) Zveřejněno 17 07 86

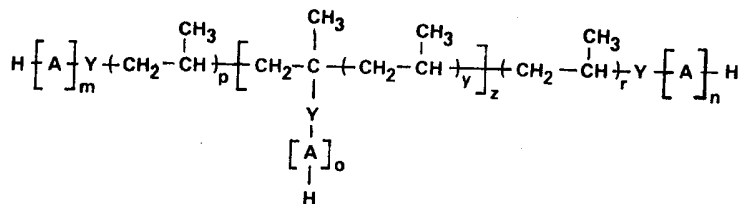
(45) Vydáno 15 01 88

(75)
Autor vynálezu

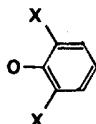
KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc., BRNO, KIMMER DUŠAN ing., ŠUMPERK,
MAJEROVÁ KARLA PhDr., BRNO

(54) Modifikovaný polypropylen a způsob jeho přípravy

Vynález se týká polypropylenů modifikovaného poly-
fenylenethery obecného vzorce



kde A je



příčemž X je methyl, ethyl, fenyl,
Y je $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \right]_5 - \text{OSi}(\text{CH}_3)_2 -$, che-
mická vazba nebo $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 -$, m, n, o je po-
lymerační stupeň aromatického éteru 0 až 500,
příčemž $m + n + o \geq 10$,
p, r, y je polymerační stupeň bloků polypropylenů
 $0 \leq y \leq 2000$, příčemž

$$10 \leq z(y+1) + p + r \leq 20000.$$

Na polypropylenů se generují pomocí Lewisových ky-
selin kationtová aktivní centra, která reagují s aro-
matickými étery. Modifikovaný polypropylen je
vhodný do směsí polymerů.

Vynález se týká polypropylenů modifikovaných aromatickými étery a způsobu jeho přípravy.

Směsi polymerů jsou v technické praxi čím dál tím důležitější. Tak jako v metalurgii převládá použití slitin místo čistých kovů, tak i při aplikaci polymerů se stále důrazněji uplatňují polymerní kompozity. Polyfenylenoxid (PFO), například poly(2,6-dimetylfenol), má vynikající mechanické a dielektrické vlastnosti, má však rovněž tak vysoký bod tání, že je samotný průmyslově prakticky nezpracovatelný.

Mísí se proto s polystyrenem a kopolymery styrenu za vzniku zpracovatelné směsi. Polystyren, s nímž je poly(2,6-dimetylfenol) neomezeně mísitelný, posune ovšem většinu parametrů kompozitu směrem k méně žádoucím hodnotám. Intenzivně se proto studují možnosti vzniku směsi poly(2,6-dimetylfenolu) s jinými polymery, nenarušujícími - naopak spíše doplňujícími - vynikající vlastnosti PFO.

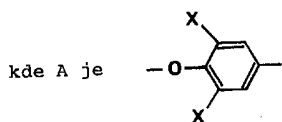
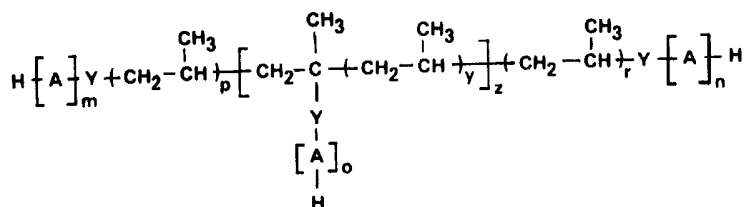
Jedním z nejvhodnějších polymerů tohoto typu by mohl být izotaktický polypropylen (PP), který se však ze směsi s PFO odlučuje. Z analogií s jinými polymerními směsmi se ví, že z nesnášejících se polymerů je možné tvořit směsi s velmi výhodnými vlastnostmi; musí však být vždy přítomna přísada kompatibilizující složky, zajišťující snášenlivost všech komponent.

Takovými kompatibilizujícími přísadami jsou blokové nebo roubované kopolymery, jejichž páteř a bloky či rouby jsou z polymerů, neomezeně /nebo alespoň v žádoucím intervalu/ snášenlivých se složkami směsi.

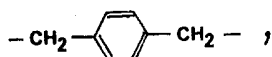
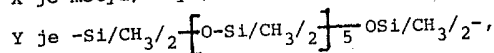
V AO č. 238940 byl popsán způsob, jakým lze modifikovat polypropylen polyétery a polyaminy alifatického typu pomocí dikationtů. Nyní bylo zjištěno, že polypropylen lze s vysokou účinností modifikovat i polyétery s aromatickými jádry v řetězcích, a to opět účinkem oligomerních dikationtů případně silných Lewisových kyselin /například BF_3 , SbF_5 , SbCl_5 /.

Tímto způsobem je možné připravit kopolymery polypropylenů s aromatickými polyétery s nejrůznějším molárním poměrem polyalkenové a polyterové složky.

Předmětem vynálezu je modifikovaný polypropylen obecného vzorce I.



přičemž X je metyl, etyl, fenyl



nebo jen chemická vazba,

m, n, o je polymerační stupeň aromatického éteru, 0 až 500 přičemž $m + n + o \geq 10$

p, r je polymerační stupeň polypropylenových koncových bloků

y je polymerační stupeň polypropylenových bloků oddělujících propenové jednotky s roubem

$$0 \leq y \leq 2\,000$$

$$\text{přičemž } 10 \leq z / y + 1 / p + r \leq 20\,000$$

Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy uvedeného modifikovaného polypropyleny, při kterém se na polypropylen generují pomocí Lewisových kyselin například dikationtů typu BYB, kde B je anion silné kyseliny, nebo kyselin Friedel-Craftsova typu, například SbCl_5 , SbF_5 , PF_5 , BF_3 -kationtová aktivní centra, která se nechají reagovat s aromatickým polyéterem při teplotách 220 až 500 K. Reakce s aromatickým éterem se provádí s výhodou v přítomnosti protogenních sloučenin.

Vzniká kopolymer /modifikovaný polypropylen/ obecného vzorce I., jehož řetězce jsou modifikovány bloky a/nebo rouby z polyéterů, obsahujících aromatické skupiny. Kopolymery /polypropylen - b - polyfenylenoxid/ mají vlastnosti obou polymerů: uhlovodíkové matrice a modifikujícího polyéteru.

Význačnou charakteristikou morfologie pevné fáze tohoto kopolymeru je existence domén, dobře definovaných útvarů, v nichž se shromažďují buď uhlovodíkové části makromolekul nebo části polyéterového charakteru. Tyto domény jsou velmi dobře pozorovatelné pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Kopolymery polypropyleny s polyfenylenoxidem mají vynikající afinitu jak k polypropyleny /prostřednictvím polypropylenových úseků makromolekul/, tak i polyfenylenoxidům, např. poly /2,6-xylenolu/, a to prostřednictvím polyfenylenoxidových bloků či roubů.

Přídavek takového kopolymeru do mechanické směsi polypropyleny s polyfenylenoxidem působí jako mezipovrchové aktivní činidlo, zajišťující termodynamickou stabilitu soustavy polypropylen - polyfenylenoxid - kopolymer /event. plnivo/. Mechanické /aplikační/ vlastnosti takové směsi jsou součtem vlastností samotného polypropyleny a samotného polyfenylenoxidu /event. plniva/.

Směsi tohoto druhu jsou schopny splnit velmi náročné požadavky jako konstrukční materiál ve strojírenství a elektrotechnice /elektronice/. Kompatibilizující účinnost kopolymeru i fyzikální vlastnosti směsí lze měnit ve značné míře změnou délek a počtu uhlovodíkových i polyéterových částí makromolekul.

Vynález osvětluje následující příklady. * v příkladech jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

1,5 g izotaktického polypropyleny MOSTEN o molové hmotnosti 50 000, s velikostí částic menší než 9 μm , bylo vysušeno pomocí vysokého vakua 10^{-2} až 10^{-3} Pa/. K suchému PP byl přidán injekční stříkačkou, v protiproudu suchého dusíku, benzenový roztok sileniového dikationtu $[\text{Si}_7\text{O}_6\text{C}_{14}\text{H}_{42}]^{2+}$, viz například Kučera, Kelblerová: Coll. Czech. Chem. Comm. 44, 542 /1979/, a to 0,25 mmol.

Benzen byl pomocí vysokého vakua odtážen a sytká směs PP s dikationtem promíchána. Po dvou dnech interakce při laboratorní teplotě byl přidán benzenový roztok 1 g poly /2,6-dimetylfenolu/ o průměrové molové hmotnosti 20 000 a 0,25 molu vody.

Po 6 dnech byl metanolem vysrážen produkt, promyt metanolem a vysušen do konstantní hmotnosti. Získáno 2,5482 g sušiny, která byla mnohonásobně extrahována benzenem. Nerozpustný podíl činil 0,801 g. Tento nerozpustný podíl byl prakticky čistý PP; 53 % z původního množství. Protože izotaktický PP je nerozpustný v benzenu, znamená to, že téměř 50 % nasazeného PP bylo modifikováno takovým množstvím poly /2,6 dimetylfenolu/, že vznikl rozpustný kopolymer.

Složení: na 4 propenové jednotky obsahuje kopolymer 1 jednotku 2,6 xylenolu; 1 makromolekula polypropylenu má na sobě navázány průměrně 3,5 řetězců poly/2,6 xylenolu/ o průměrné molové hmotnosti 10^4 .

P ř í k l a d 2

Podle postupu z příkladu 1, avšak pouze s 0,09 mmol dikationtu a 0,045 mmolu vody se při extrakcích rozpustilo pouze 24,6 % z nasazeného PP. Množství vázaného poly/2,6 xylenolu/ se snížilo, na 20 propenových jednotek připadá v tomto případě jediná jednotka 2,6 xylenolu.

P ř í k l a d 3

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo sileniového dikationtu byl použit dikationt typu dichloristan, p-xylen-alfa,alfa-diylia /viz například Chem. prům. 33/58, 532 /1983/. Nerozpustný podíl po extrakcích činil 6,3 %, celý produkt byl zbarven černě. Složení produktu zhruba odpovídalo složení kopolymeru, vzniklého postupem podle příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Postupuje-li se jako v příkladu 1 avšak s ataktickým polypropylenem místo izotaktického, získá se 2,432 4 g produktu. Ataktický PP je rozpustný v n-heptanu. Z produktu, mnohonásobně extrahovaného n-heptanem, bylo nerozpustných 2,308 4 g. Dokazuje to, že přes 90 % ataktického polypropylenu je chemicky vázáno s poly/2,6 xylenolu/, jinak by se rozpustil.

P ř í k l a d 5

Pracuje-li se podle popisu z příkladu 1, avšak s poly/2,6 dietylfenolem/, získá se opět přes 90 % modifikovaného polypropylenu.

P ř í k l a d 6

Postupem, popsáním v příkladu 1, avšak s poly/2,6 difenylfenolem/ místo 2,6 dimetylfenolu se v benzenu rozpustí prakticky veškerý produkt. Téměř všechny polypropylen je popsáním postupem modifikován.

P ř í k l a d 7

Postupem, popsáním v příkladu 1, avšak s metanolem místo vodou jako koiniciátorem byly výsledky neovlivněny.

P ř í k l a d 8

Postupem, popsáním v příkladu 1, avšak bez přídavku vody proběhla modifikace jen s asi 20% účinností.

P ř í k l a d 9

Postupem, popsáným v příkladu 1, avšak s polypropylenem o molové hmotnosti 20 000 byl získán produkt s průměrným molárním složením jako v příkladu 1 /na 4 propenové jednotky jedna jednotka 2,6 dimetylfenolová, avšak s 1,4 řetězci poly/2,6 xylenolu/ na jednom /kratším/ řetězci polypropylenu.

P ř í k l a d 10

Postupem popsáným v příkladu 1, avšak s poly/2,6 xylenolu/ o molové hmotnosti 100 000 vznikl kopolymer, v němž v jedné makromolekule polypropylenu byly navázány průměrně 0,8 řetězce poly/2,6 xylenolu/ o molové hmotnosti 50 000.

P ř í k l a d 11

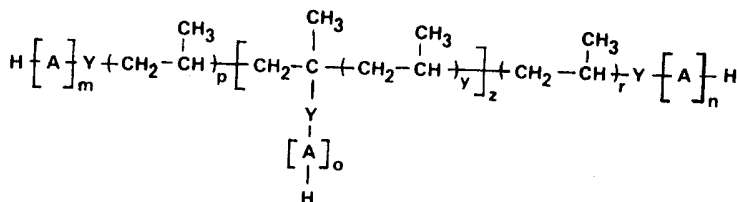
Postupováno jako v příkladu 1, avšak po interakci dikationtu s polypropylenem byl přidán práškovitý 2,6 dimetylfenol a míchaná směs zahřáta na 455 K. Po 15 min byl produkt ochlazen a extrahován benzenem. Získáno 1,97 g nerozpustného podílu, svědčícího, že cca 50 % z dávkovaného PFO bylo navázáno na polypropylen.

P ř í k l a d 12

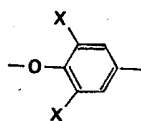
Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo roztoku dikationtu přidán benzenový roztok SbCl_5 . Interakce s polypropylenem se zkrátila na 5 hod. Získáno 2,302 g sušiny. Podíl nerozpustný v benzenu činil opět asi 50 % z původního množství polypropylenu. Rozpustný i nerozpustný podíl obsahoval obě polymerní složky. Rozpustný podíl 80 % poly/2,6 xylenolu/ a 20 % polypropylenu; nerozpustný podíl cca 85 % polypropylenu a 15 % poly/2,6 xylenolu/.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Modifikovaný polypropylen obecného vzorce I

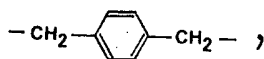


kde A je



příčemž X je metyl, etyl, fenyl

Y je $-\text{Si}/\text{CH}_3/2 - \left[\text{O}-\text{Si}/\text{CH}_3/2 \right]_5 - \text{OSi}/\text{CH}_3/2 -$,



nebo jen chemická vazba,

m, n, o je polymerační stupeň aromatického éteru, 0 až 500 přičemž $m + n + o \geq 10$

p, r, je polymerační stupeň polypropylenových koncových bloků

y je polymerační stupeň polypropylenových bloků oddělujících propenové jednotky
s roubem $0 \leq x \leq 2\,000$

přičemž $10 \leq z / y + 1 / + p + r \leq 20\,000$

2. Způsob výroby modifikovaného polypropylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že se na polypropylen generují pomocí Lewisových kyselin například dikationtů typu BYB, kde B je anion silné kyseliny, nebo kyselin Friedel-Craftsova typu například SbCl_5 , SbF_5 , PF_5 , BF_3 kationtová aktivní centra, která se nechají reagovat s aromatickým polyéterem při teplotách 220 až 500 K.

3. Způsob výroby modifikovaného polypropylenu podle bodu 2, vyznačený tím, že se reakce s aromatickým éterem provádí v přítomnosti protogenních látek.