



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233529

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 23 02 83
(21) (PV 1222-83)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 81/02

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc., SALAJKA ZDENĚK ing., BRNO

(54) Způsob roubování polymerů s pobočnou karboxylovou nebo esterovou skupinou makroionty

Polymery s pobočnou karboxylovou nebo esterovou skupinou se roubojí makrokationty v prostředí nedeaktivujícím kationty při teplotě 260 až 360 K. S výhodou lze použít k roubování makrokationty, vzniklé z makroaniontů transformací aniontových růstových center dikationty.

Vynález se týká výroby roubovaných kopolymerů.

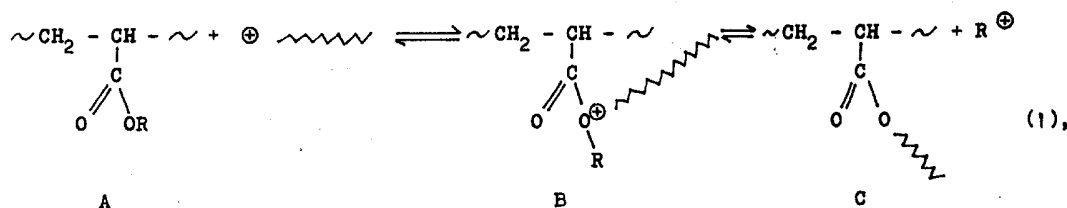
Karboxylové či esterové pobočné skupiny, vázané na uhlovodíkový řetězec ve vinylových polymerech, jsou nositelem určitých vlastností, kterými přispívají k charakteristice polymerů. Patří sem především jejich hydrofilnost a chemická reaktivita. Obě tyto vlastnosti jsou nesmírně užitečné při modifikacích těchto polymerů, konkrétně například akrylátů a methakrylátů. Obvykle bývá ovšem modifikován už monomer, například změnou esterifikujícího alkoholu (místo methylalkoholu glykol atd.).

Pestroutu paletu možností nabízí teoreticky výměna alkylů (protonů) v esterových (karboxylových) skupinách hotového polymeru. A to jen požadovaného podílu ze všech skupin, takže vzniká kopolymer s předem určeným množstvím původních a vyměněných skupin. Zvláště atraktivní může být výměna malých alkylů (protonů) za polymerní řetězec potřebné délky a složení. Vznikl by tak roubovaný kopolymer, jehož vlastnosti by byly určeny superpozicí původního polyvinylového esteru (kyseliny) a vázaných roubů.

Tato syntéza nebyla do nedávna uskutečněna, i když je z nízkomolekulární organické chemie dávno známo, že v kyselém prostředí dochází k reesterifikaci esterů. Je známo pouze roubování polymerů s esterovými skupinami makroanionty, například Micengendler aj. Vysokomol. Sojedin 4, (9) 1366, (1962).

Předmětem vynálezu je způsob roubování polymerů s pobočnou karboxylovou nebo esterovou skupinou makroionty, při kterém se na rozpuštěné nebo suspendované polymery s pobočnou karboxylovou nebo esterovou skupinou působí volnými makrokationty, makrokationtovými iontovými páry či jejich makroestery v prostředí nedeaktivujícím kationty při teplotě 260 až 360 K.

Roubování dle vynálezu probíhá systémem zvrtných reakcí:



($\oplus$ ~~~~ značí makrokation, iontový pár či ester)

Iontový pár je útvar, v němž jsou kation a anion poutány elektrostatickými silami. Podle povahy prostředí se mohou iontové páry vyskytovat v několika formách, které se liší délkou a silou vazby, například $\text{R}-\text{O}-\text{ClO}_3$ (ester) $\text{R}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ (kontaktní iontový pár) $\text{R}^{\oplus} \text{II} \text{ClO}_4^{\ominus}$ rozpouštědlem separovaný iontový pár, $\text{R}^{\oplus} + \text{ClO}_4^{\ominus}$ volné ionty. Makroiontový pár je iontový pár, kde R má polymerní charakter.

Prostředí nedeaktivujícím kationty je prostředí, v němž nejsou přítomny lewisovské báze, které by reagovaly s kationty přednostně, například voda, alkoholy atd.

Z polymerů, které lze roubovat popsáním způsobem, je možno vyjmenovat jako příklad: polyalkylakryláty, polyalkylmethakryláty, polybenzylakryláty a methakryláty, kopolymery těchto monomerů s vhodnými vinylovými monomery (ethylenem, styrenem) a dieny; kopolymery esterů kyseliny krotonové, skořicové, dále kopolymery vícesytných karboxylových kyselin s dvojnou vazbou (maleinové, fumarové) a jejich alkylovaných derivátů atd.

Reakcí (1) vzniká určité množství roubovaných kopolymerů vždy. Za jistých okolností, například je-li roubovaný produkt C málo rozpustný, lze rovnováhu posunout významně doprava, a tím zvýšit výtěžky kopolymeru C.

Živých makrokationů je zatím známo poměrně málo. Až na mimořádný případ, při němž polymeruje styren živým mechanismem, jsou všechny dosud známé makrokationy oxoniového, karboxoniového či amoniového typu. Toto omezuje výběr roubov na polyethery, polyacetyly či polyiminy.

K roubování lze však použít i makroanionty, transformované na makrokationy způsobem popsaným v čs. autorském osvědčení 190 127. Tím je možno využít k roubování všechny monomery, polymerující živým mechanismem a monomery, u nichž je zánik aktivních center při polymeraci malý.

Způsob roubování polymerů s pobočnou karboxylovou skupinou makrokationy umožňuje měnit vlastnosti polymerů v širokém rozsahu podle požadavků a potřeb dané aplikace.

Vynález osvětluje následující příklady. Všechny operace až na izolaci a extrakci produktu se prováděly na vysokovakuové lince, která zabezpečovala prostředí beze stop kyslíku a vody, které by mohly deaktivovat kationty.

P ř í k l a d 1

K 1,5 g komerčního, vysušeného polymethylmethakrylátu PMMA, rozpuštěného v 50 cm³ tetrahydrofuranu se přidá při 273 K tetrahydrofuranový roztok 0,5 g polytetrahydrofuranu PTHF s jedním kationtovým koncem (PTHF⁺) o molekulové hmotnosti 10.000. Viskozita roztoku se postupně zvyšovala. Po 1 hod byla ampule s produktem rozřezána, viskózní roztok vnesen do methanolu. Sraženina byla dekantována, promyta methanolem a sušena do konstantní hmotnosti. Sušina, 1,97 g byla extrahována izopropylalkoholem při 333 K. V izopropanolu se rozpustil homopolymer polytetrahydrofuranu. Extrakcí rušil vznik micel, systémy připomínaly husté emulze. Extrakt, 1,85 g roubovaného kopolymeru PMMAg PTHF, byla neprůhledná, pevná hmota. Asi 10 % tohoto kopolymeru zajistí kompatibilitu směsí PMMA a PTHF.

P ř í k l a d 2

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo polymethylmethakrylátu byla použita kyselina polyakrylová (PAK). Bylo získáno 1,77 g kopolymeru PAKg PTHF. Významně zlepšoval kompatibilitu směsí PAK a PTHF.

P ř í k l a d 3

Postupovalo se jako v příkladu 1, avšak místo monokationtového polytetrahydrofuranu se použil polytetrahydrofuran dikationtový (PTHF²⁺) o stejné molekulové hmotnosti. Po smíchání obou roztoků vznikl téměř okamžitě gel, který se pomalu usazoval. Extrakt vzrostl na 1,95 g. Produkt byl nerozpustný, zřejmě PMMA zesíťovaný PTHF můstky. Je vynikajícím nosičem ionty vyměňujících skupin.

P ř í k l a d 4

Postupovalo se jako v příkladu 1, avšak místo PTHF⁺ se použilo monokationtového polydimethylsiloxanu (PD⁺₁₀₀₀) o molekulové hmotnosti 75 000. Vznikl reubevaný kopolymer pro zdravotnické účely.

P ř í k l a d 5

Jako v příkladu 1, avšak místo roztoku v tetrahydrofuranu byl suspendován PMMA v n-heptanu. Výtěžek 1,79 g. Produkt měl stejné vlastnosti jako při roubování v roztoku.

P ř í k l a d 6

1,5 g vloček komerčního polymethylmetakrylátu bylo vysušeno, přidestillováno 50 cm³ tetrahydrofuranu a PMMA rozpuštěn. V následujícím kroku k němu byl přidán roztok 1,5 g žilvého polystyrenu PS (o molekul. hmotnosti 10 000) v THF, jehož aniontový konec byl transformován sileniiovým iniciátorem na kationtový, a to při 283 K. Produkt byl vysrážen, promyt, extrahován a vysušen. Je vynikajícím kompatibilizujícím materiálem ve směsi PS a PMMA.

P ř í k l a d 7

Postupováno jako v příkladu 6, avšak místo roztoku PMMA použita suspenze v n-heptenu. I v tomto případě proběhlo roubování s vysokou účinností. Produkt měl popsané vlastnosti.

P ř í k l a d 8

Postupováno jako v příkladu 6, avšak místo roztoku PMMA použit roztok kyseliny polyakrylové. Kopolymer měl vlastnosti polyelektrolytu, v němž byly skupiny, na nichž probíhá disociace, odstíněny hydrofobními rouby.

P ř í k l a d 9

Postupováno jako v příkladu 6, avšak místo monokationtu byl použit dikation, vzniklý transformací dianiontu polystyrenu. Vzniklý gel je dobrým prekurzorem iontoměničů.

P ř í k l a d 10

Postupováno jako v příkladu 6, avšak místo monokationtu polystyrenu byl transformován na kationt blokový kopolymer styren-butadien-styren[Ⓢ]. Rouby z kopolymeru je možno dodatečně síťovat vulkanizací.

P ř í k l a d 11

Postupem popsaným v příkladu 1, avšak s kationtovým polydioxolanem o molekulové hmotnosti 5 000 (místo PTHF[Ⓢ]), byl naroubován PMMA. Výtěžek reakce (počet roubů polyacetalových na makromolekulu PMMA byl přibližně stejný jako při roubování s PTHF[Ⓢ]). Kopolymer měl - oproti kopolymeru s PTHF rouby - hydrofilnější charakter.

P ř í k l a d 12

Postupem, popsaným v příkladu 1, avšak s kationtovým poly(terc.butylaziridinem) o molekulové hmotnosti 4 000 (místo PTHF[Ⓢ]) byl naroubován PMMA. Výtěžek reakce byl poloviční oproti roubování s PTHF[Ⓢ]. Kopolymer s poly(terc.butylaziridin)ovými rouby lze snadno barvit. Jeho přísada do vhodných polymerů zlepšuje jejich povrchovou barvitelnost.

P ř í k l a d 13

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo PMMA byl roubován polybenzylmethakrylát. Výtěžek roubovaného kopolymeru klesl na 1,68 g. Kopolymer je citlivým materiálem pro fotoelasticimetrické účely.

P ř í k l a d 14

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo PMMA byl roubován kopolymer maleinenuhydridu se styrenem. Kopolymer (1,95 g) má výrazné vlastnosti ochranného koloidu ve vodných suspenzích látek, nerozpouštějících se ve vodě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob reubování polymerů s pobočnou karboxylovou nebo esterovou skupinou makroionty, vyznačený tím, že se na rozpuštěné nebo suspendované polymery s pobočnou karboxylovou nebo esterovou skupinou působí velnými makrokationty, makrokationtovými iontovými páry či jejich makroestery v prostředí nedeaktivujícím kationty při teplotě 260 až 360 K.