



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 389

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 27 11 78

(21) PV 7760-78

(51) Int. Cl.³ C 08 F 2/50,
C 08 F 222/08

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 01 04 83

(75)
Autor vynálezu BARTOŇ JAROSLAV ing. CSc. a CAPEK IGNÁC RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy styrenmaleinanhydridového kopolyméru

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy styrenmaleinanhydridového kopolyméru.

Kopolyméry styrenu s maleinovým anhydridom nachádzajú široké uplatnenie ako východisková surovina pre prípravu špeciálnych polymérnych materiálov pre rôzne aplikácie. V prvom rade preto, že kopolymerizáciou styrenu s maleinovým anhydridom sa získava alternujúci kopolymér v širokom rozsahu zloženia násady oboch komonomérov, t.j. dochádza k vzniku kopolyméru pravidelného striedania komonomérnych jednotiek. Reaktívna anhydridová skupina súčasne umožňuje zavedenie rôznych funkčných skupín polyméramalogickými reakciami do kopolyméru. Takto možno v širokom rozsahu meniť fyzikálne i chemické vlastnosti pôvodného kopolyméru.

Sú známe viaceré spôsoby prípravy alternujúceho styrenmaleinanhydridového kopolyméru. Účinkom tepla v prítomnosti alebo i v neprítomnosti zdroja voľných radikálov /napr. organických peroxidov/ dochádza ku kopolymerizácii komonomérnej zmesi za vzniku alternujúceho kopolyméru. Je tiež známe, že ultrafialové žiarenie i denné svetlo zvyšujú rýchlosť kopolymerizácie, či už v prítomnosti alebo neprítomnosti zdroja voľných radikálov. Sú známe i spôsoby prípravy styrenmaleinanhydridového kopolyméru účinkom svetla v prítomnosti rôznych ketónov, pôsobiacich ako senzibilizátory. Obecne možno konštatovať, že iniciácia kopolymerizácie svetelným žiarením v porovnaní s termickou iniciáciou je výhodnejšia, pretože umožňuje zvýšenie rýchlosti iniciácie pri súčasnom znížení reakčnej teploty, lepšiu

reguláciu kopolymerizačného procesu /napr. striedavé zapínanie a vypínanie svetelného zdroja/. Posledne uvedená možnosť sa výhodne používa pri príprave svetlocitlivých vrstiev pre záznam svetelnej informácie. Uvedené spôsoby svetlom iniciovanej kopolymerizácie styrénu s maleinovým anhydridom majú však i určité nevýhody, ku ktorým patrí napr. nízky podiel využitia intenzity svetelného zdroja pre iniciáciu kopolymerizácie, keďže účinné žiarenie pre excitáciu komplexu styrénu s maleinovým anhydridom je vymedzené oblasťou vlnových dĺžok svetelného zdroja asi do 350 nm. Použitie fotosenzibilizátorov typu aromatických ketónov odstraňuje síce do určitej miery túto nevýhodu, keďže umožňuje použitie svetla i väčších vlnových dĺžok /asi do 400 nm/, je však spojené s inými nevýhodami. Reakciami excitovaných molekúl ketónu v tripletnom stave dochádza k rôznym reakciám prenosu vodíka, v ktorých popri vzniku iniciujúcich radikálov vznikajú aj málo reaktívne radikály /napr. ketylóve v prípade použitia benzofenónu ako senzibilizátora/, ktoré terminujú rastúce reťazce kopolyméru, čo vedie jednak k znižovaniu molekulovej hmotnosti kopolyméru a jednak k znižovaniu rýchlosti kopolymerizácie. Navyše tieto ketóny absorpčné maximá majú zväčša v oblasti 300-360 nm, takže pri vyšších vlnových dĺžkach je potrebné použiť vyššie koncentrácie, aby sa dosiahli prijateľné rýchlosti kopolymerizácie. Za týchto podmienok sa však začínajú uplatňovať ďalšie nepriaznivé reakcie, ako je napr. zhášanie molekúl excitovaného ketónu molekulami ketónu v základnom stave, čo vedie k znižovaniu kvantového výťažku fotoiniciácie. Súčasne výsledný produkt obsahuje značné percento senzibilizátora, ktorý je zdrojom degradačných reakcií v kopolymére pri jeho použití. Mnohé z týchto nedostatkov odstraňuje použitie organických farbív v úlohe senzibilizátorov namiesto karbonylových zlúčenín. Organické farbivá umožňujú použiť svetlo o vlnovej dĺžke v oblasti viditeľného žiarenia, pretože molárne extinkčné koeficienty týchto látok v oblasti denného svetla majú dostatočne vysoké hodnoty, umožňujúce použitie nízkych koncentrácií farbiva /pod 10^{-4} mól dm^{-3} / pri dostatočne veľkých rýchlostiach kopolymerizácie. Určitou nevýhodou organických farbív je potreba použiť vo väčšine prípadov externé redukovačlo /napr. sekundárne a terciárne amíny, aminoalkoholy, anionty organických kyselín, kovové ióny/, úlohou ktorého je redukovať molekulu farbiva v excitovanom stave.

Uvedené nevýhody svetlom iniciovanej kopolymerizácie odstraňuje spôsob prípravy styrenmaleinanhydridového kopolyméru podľa tohto vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že k zmesi styrénu s maleinanhydridom alebo roztoku styrénu s maleinanhydridom v organickom rozpúšťadle, výhodne ketóne, éteri, alifatickom alkohole, esteroch a ich zmesí, s molárnym pomerom styren/maleinanhydrid 40/60 až 60/40, sa pridá fotosenzibilizátor, reakčná zmes sa prefúka dusíkom a ožaruje žiarením v rozmedzí vlnových dĺžok 380 až 700 nm pri teplote 20 až 30 °C počas 30 minút až 14 hodín.

Ako fotosenzibilizátory sa použili látky typu organických farbív, ktorých tripletná energia leží v rozsahu 240 až 165 kJ/mól.

Zistilo sa, že v prítomnosti látok typu organických farbív absorbujúcich žiarenie v oblasti blízkeho ultrafialového žiarenia v oblasti viditeľného svetla je možné dosiahnuť značných rýchlostí kopolymerizácie styrénu s maleinovým anhydridom /do 40 % konverzie

monomérov za hodinu pri teplote $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ /, a to i v neprítomnosti externého redukčného činidla. Redukčné činidlo je vytvárané komplexom styrénu s maleinovým anhydridom v základnom stave. Iniciačný mechanizmus v takomto systéme je v podstate dvojaký: prenos energie z excitovaného farbiva v tripletnom stave na komplex styrénu s maleinovým anhydridom v základnom stave /exotermický prenos energie na nižšie ležiacu energetickú hladinu komplexu/ alebo reakcia prenosu vodíka z komplexu styrénu s maleinovým anhydridom v základnom stave na molekulu farbiva v tripletnom stave za vzniku leukoformy farbiva a radikálu donoru vodíka /komplexu/. Tento posledný mechanizmus na rozdiel od systémov s karbonylovými zlúčeninami nevykazuje vznik máloreaktívnych radikálov, ktoré by spôsobovali nežiadúce vedľajšie reakcie v systéme. Výberom farbiva možno voľiť oblasť, v ktorej dochádza k absorpcii žiarenia tak, že nespojité žiarenie svetelného zdroja je možné efektívne využiť /voľbou farbiva maximum absorpcie, ktorého sa prekrýva s niektorým z emisných maxím svetelného zdroja/. Najviac organické farbivá nespôsobujú dodatočné /deštrukčné/ reakcie v kopolyméri, pretože ich zvyšková koncentrácia v kopolyméri je veľmi nízka vzhľadom na ich dobrú rozpustnosť v rozpúšťadlách používaných pri kopolymerizácii.

Nižšie uvedené príklady ilustrujú predmet vynálezu, ktorý sa však neobmedzuje len na ne.

Príklad 1

Do jednohrdlej Pyrexovej reakčnej nádoby s dvoma planoparalelnými stenami sa naďavkovali postupne 2,7 dichlórfluoresceín /Energia triplného stavu farbiva $\approx 213\text{ kJ/mól}$ / acetónový roztok styrénu a acetónový roztok maleinového anhydridu v takých množstvách, aby výsledná koncentrácia organického farbiva bola $1 \times 10^{-4}\text{ mól dm}^{-3}$, styrénu $1\text{--}5\text{ mól dm}^{-3}$ a maleinového anhydridu 1.5 mól dm^{-3} . Celkový objem homogénneho reakčného systému bol 10 ml. Po prefúkaní dusíkom reakčná nádoba sa uzavrela zábrusovou zátkou a ožarovala v zariadení typu "merry go round" žiarením o vlnovej dĺžke 436 nm po dobu 30 minút. Po ukončení ožarovania /teplota $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ / sa obsah reakčnej nádoby vliat do zmesi n-hexán/etanol /4:1 obj./ a vyzrážaný polymér sa po odfiltrovaní sušil do konštantnej váhy za zníženého tlaku pri teplote $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konverzia monoméru vzťahovaná na súčet hmotností oboch komonomérov vo východiskovej reakčnej zmesi bola 9.4 %. Molekulová hmotnosť kopolyméru bola 550 000. Kopolymér obsahuje 50.2 % styrenových jednotiek /mólove/.

Príklad 2

Použil sa pracovný postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že ako organické farbivo sa použila algolová červeň / $E_T \approx 231\text{ kJ/mól}$ /. Konverzia monoméru bola 39.5 %/hodinu. Kopolymér obsahoval 50.1 % mól styrénu.

Príklad 3

Použil sa pracovný postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že ako organické farbivo sa použila chlórphenolová červeň / $E_T \approx 198\text{ kJ/mól}$ /. Konverzia bola 11.2 %/hodinu. Molekulová hmotnosť pripraveného kopolyméru bola 490 000.

202 389

Príklad 4

Použil sa postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že zdrojom žiarenia bolo rozptýlené denné svetlo /august v dobe od 9,⁰⁰ do 15,⁰⁰ hodín/, pri prerušení ožarovania vzorky boli uskladnené v tme pri teplote 10 °C. Celková dávka žiarenia bola 14 hodín, teplota v rozmedzí 20 - 25 °C. Konverzia monomérov bola 8 %.

Príklad 5

Použil sa postup uvedený v príklade 2 s tým rozdielom, že zdrojom žiarenia bolo rozptýlené denné svetlo /august v dobe od 9,⁰⁰ do 15,⁰⁰ hod./, pri prerušení ožarovania vzorky boli uskladnené v tme pri teplote 10 °C. Celková dávka bola 14 hodín, teplota v rozmedzí 20-25 °C. Konverzia monomérov bola 43 %.

Príklad 6

Použil sa postup uvedený v príklade 3 s tým rozdielom, že zdrojom žiarenia bolo rozptýlené denné svetlo /august v dobe od 9,⁰⁰ do 15,⁰⁰ hod./, pri prerušení ožarovania vzorky boli uskladnené v tme pri teplote 10 °C. Celková dávka žiarenia bola 14 hodín, teplota v rozmedzí 20-25 °C. Konverzia monomérov bola 55 %. Obsah styrénu v kopolymére 50.5 % mól. Molekulová hmotnosť kopolyméru 570 000.

Príklad 7

Použil sa postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použil 2-fenylfluoron / $E_T \approx 260$ kJ/mól/ a zdrojom žiarenia bolo rozptýlené denné svetlo /august v dobe od 9,⁰⁰ do 15,⁰⁰ hod./, pri prerušení ožarovania vzorky boli uskladnené v tme pri teplote 10 °C. Celková dávka žiarenia bola 14 hodín, teplota v rozmedzí 20-25 °C. Konverzia monomérov bola 40 %.

Príklad 8

Použil sa postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že molárny pomer styrénu a maleinového anhydridu v zmesi acetónu a metanolu /10:1 objemove/ bol 40/60. Konverzia monoméru bola 6 %.

Príklad 9

Použil sa postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že molárny pomer styrénu a maleinového anhydridu v zmesi acetóntetrahydrofurán - etylacetát, /20 : 1 : 5 objemove/ bol 60/40. Doba ožarovania bola 60 minút. Konverzia monoméru bola 17 %.

Príklad 10

Použil sa postup uvedený v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použil tetrahydrofuránový roztok styrénu a maleinového anhydridu. Konverzia monoméru bola 11 %. Molekulová hmotnosť stanovená osmometricky bola 350 000.

Kopolyméry a modifikované kopolyméry styrénu s maleinovým anhydridom majú výhodné

použitie ako polymérne nosiče /napr. katalyzátorov/, polymérne disperzanty /pre disperznú polymerizáciu/, ako chelátotvorné činidlá /viazanie kovových iónov/ a pod. V neposlednom rade výhodou týchto kopolymérov je i relatívne nízka cena.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy styrenmaleinanhydridového kopolyméru kopolymerizáciou zmesi styrénu s maleinovým anhydridom alebo roztoku styrénu s maleinovým anhydridom v organickom rozpúšťadle, výhodne ketóne, éteri, alifatickom alkohole, éteroch a ich zmesi, vyznačujúci sa tým, že k zmesi styrénu s maleinovým anhydridom alebo roztoku styrénu s maleinovým anhydridom sa pridá fotosenzibilizátor, ktorým je organické farbivo, ktorého triptetná energia leží v rozsahu 240 až 165 kJ/mól a systém sa ožaruje žiarením o vlnovej dĺžke 360 až 700 nm pri teplote 20 až 30 °C v atmosfére dusíka počas 30 minút až 14 hodín.