



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

252738
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 3/24
C 08 F 20/00

(22) Prihlásené 19 09 85
(21) (PV 6667-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

PAVLINEC JURAJ ing. CSc., LAZÁR MILAN ing. DrSc., BRATISLAVA,
GREČNÁR MILAN ing., ŽILINA

(54) Spôsob sietovania polymérov a kopolymérov nenasýtených organických kyselín, ich esterov a anhydridov

1

Vynález sa týka spôsobu sietovania polymérov a kopolymérov nenasýtených organických kyselín, ich esterov a ich anhydridov, ktorým sa rieši zosietenie vopred pripraveného polyméru dodatočnými reakciami.

Doteraz známe postupy sietovania polymérov, alebo kopolymérov esterov kyseliny akrylovej, alebo kyseliny metakrylovej sú založené predovšetkým na kopolymerizácii s divinylóvymi monomérmi. Pri výrobe polymetylmetakrylátových dosiek so zvýšenou tvrdosťou a tepelnou odolnosťou sa pri polymerizácii metylmetakrylátu pridáva do systému glykoldimetakrylát, ktorý zosieťuje jednotlivé makromolekulové reťazce, čo prínáša zlepšenie úžitkových vlastností polyméru [P. Hayden, H. W. Melville: J. Polymer Sci. 43, 141, 240 (1960)].

Zosietený polymér má na druhej strane natoľko zhoršené tokové vlastnosti taveniny, že sa nedá využiť pre spracovanie technológiou tvarovania výrobkov z taveniny polyméru, ani technológia tvarovania v plastickej konzistencii polyméru. Syntéza polymérnych sietí týmto spôsobom je významná napríklad pri príprave hydrogéllov, sorbentov a podobne.

Ďalšia možnosť uskutočnenia sietovania termoplastických polymérov na báze akry-

2

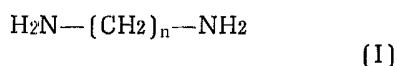
látových monomérov spočíva v dvojstupňovej polymerizácii. Monomér obsahujúci dve dvojité väzby s rozdielnou reaktivitou sa najskôr kopolymerizuje s akrylátovým esterom, pričom zreaguje jedna vinylová skupina. Druhá dvojitá väzba zreaguje pri sietovaní polyméru [P. M. J. Koch de Gooreynd: C. 7 312 (1958)]. Iný podobný postup využíva ako sietujúce činidlo metakrolein. Vinylová skupina reaguje pri polymerizácii radikálovým mechanizmom a karbonylová skupina umožňuje zosietenie kondenzačnými reakciami [R. C. Schulz W. Passmann: Makromol. Chem. 72, 198 (1964)].

Bol opísaný aj postup dodatočného sietovania polymérov a kopolymérov vyšších esterov kyseliny metakrylovej peroxidmi [J. Bartoš: J. Polymer Sci. A—1, 6, 1 315 (1968)]. Avšak peroxidické sietovanie podobne ako aj sietovanie radiačné nie je pre polyakryláty, alebo polymetakryláty výhodné, pretože tieto polyméry vplyvom peroxidov a žiarenia majú zvýšený sklon k degradácii [A. Chapiro: Radiation chemistry of polymeric systems, J. Wiley and Sons Intersci. Publ., NY, London, 509 až 525 (1962)].

Sietovanie už pripravených polymérov akrylátového typu sa dosahuje aj tým, že alkoholový radikál esteru obsahuje reaktívne skupiny, napr. epoxidové [A. Berlin: Vyso-

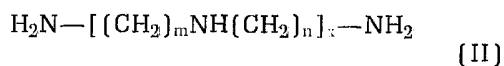
komol. Sojed. 1, 962 [1959]). Tieto skupiny reagujú pri zvýšenej teplote navzájom, alebo s inými vhodnými viacfunkčnými činidlami, ako sú napr. fenolformaldehydové resoly, čím vyvolajú zosietenie makromolekúl akrylátového polyméru [P. F. Sanders: C. 7 797 [1957]].

Podstata spôsobu sieťovania polymérov a kopolymérov nenasýtených organických kyselín, ich esterov a ich anhydridov podľa vynálezu spočíva v tom, že sa tieto polyméry alebo kopolyméry zohrievajú na teplotu 20 až 240 °C v prítomnosti 0,05 až 10 % hmot. sieťovadla, ktorým sú alkyléndiamíny obecného vzorca I



kde

n je 2 až 12, alebo polyalkylénpolyamíny obecného vzorca II



o molekulovej hmotnosti 100 až 5 000 g. .mól⁻¹,

kde

m a n je 2 až 12 a

x je určené molekulovou hmotnosťou zlúčeniny II.

Sieťujúce činidlo sa dávkuje do polymerizačnej násady pri príprave polyméru, alebo na povrch termoplastu pred lisovaním, alebo do lisovacej formy, alebo do taveniny polyméru počas tvarovania výrobku.

Výhodou navrhovaného postupu podľa tohto vynálezu je to, že sieťovanie prebieha pri teplotách spracovania komerčných typov akrylátových a metakrylátových termoplastov v technologicky využiteľnom čase, pričom hustotu polymérnej siete možno meniť v širokom rozsahu. Rovnako výhodná je tiež možnosť úpravy len povrchových vrstiev výrobku a možnosť regulácie hrúbky zosietenej vrstvy výrobku. Tieto úpravy zvýhodňujú použitie predmetov vyrobených z uvedených termoplastov zlepšením odolnosti proti vonkajším vplyvom, ako sú zvýšené teploty, pôsobenie rozpúšťadiel a mechanické odieranie.

Príklad 1

Do polymerizačnej násady na prípravu doskového polymetylmetakrylátu, ktorá pozostáva z 95,45 % hmot. metylmetakrylátu, 4,5 % hmot. dibutylftalátu a 0,05 % hmot. 2,2'-azobisisobutyronitrilu sa pridávajú tieto množstvá 1,3-diamínopropánu na 100 ml násady, a to 0,05, alebo 0,5, alebo 1, alebo 5 percent hmot. Polymerizácia prebiehala naj-

skôr v baničke pri miešaní a zvyšovaní teploty až na 70 °C v priebehu 30 minút, pričom spolymerizuje 8 až 10 % hmot. monoméru. Aparatúra sa sústavne prefukuje dusíkom 2 l.h⁻¹. Potom sa predpolymér naplní do polymerizačných foriem zo silikátového skla. Hrúbka dosky takto pripraveného organického skla je 3 mm. Reakcia prebieha v teplovzdušnej sušiarňi po dobu 18 hodín pri teplote 40 °C a ukončí sa zohriatím dosiek vo vodnom kúpeli na teplotu 95 °C počas 1 hodiny. Zo získaných dosiek sa odoberú vzorky polyméru, ktoré sa temperujú pri teplote 180 °C v uzatvorených formách alebo ampulkách. Množstvo v chloroforme nerozpustného polyméru po sol-gél analýze pri teplote 20 °C je nasledovné: po 20 minútovej temperácii 0, 77, 84, 89 % hmot.; po 40 minútovej temperácii 18, 88, 89, 93 % hmot. ak prímies 1,3-diamínopropánu vo vzorke polymetylmetakrylátu je 0,05, alebo 0,5, alebo 1, alebo 5 % hmotnostných.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako sieťujúca prímies sa použije 1,6-diamínohexán, pričom sa získajú analogické výsledky. Po temperovaní pripraveného polyméru pri teplote 180 °C tvorí množstvo zosieteného polyméru po rozpúšťaní v chloroforme pri teplote 20 °C vo vzorkách polymetylmetakrylátu nasledujúci podiel: po temperácii 10, 20, 40, 60, 90 minút 0, 41, 86, 93 a 100 % hmot. ak sa pridá 0,5 % hmot. diamínu a 0, 88, 97, 99 a 100 % hmot., ak sa pridá do systému 1 % hmot. diamínu.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako sieťujúca prímies sa dá 1,12-diamínododekán. Po temperovaní pripraveného polyméru pri teplote 180 °C sa polymér rozpúšťa v chloroforme pri teplote 20 °C. Nerozpustný polymér tvorí nasledujúcu časť zo vzorky: po temperácii 10, 20, 60, 90 minút a pri koncentracii diamínu 0,1 % hmot., 0, 0, 0, 52, a 60 % hmot., pri koncentracii diamínu 0,5 % hmot., 0, 28, 56, 63 a 94 %

Príklad 4

Perlový polymetylmetakrylát zrnena 0,1 až 0,25 mm sa naimpregnoval roztokom 1,6-diamínohexánu v etanole. Po odparení rozpúšťadla a difúzii reagentu do polymérnych častíc sa takto upravený vstrekovací materiál temperuje pri teplotách 100 až 240 °C v zatavených ampulkách, alebo v lisovacej forme. Rýchlosť sieťovania a čas potrebný na vznik nerozpustného polyméru vo vzorke sú pri koncentracii diamínu 0,108 mól.kg⁻¹ v závislosti od teploty reakcie nasledovné: pri teplote 100, 140, 180 a 240 °C je rýchlosť

vzniku gélu 0,05, 0,58, 5,9 a 45 % hmot. . min⁻¹, a do vzniku gélu uplynie čas 2 000, 220, 19 a 3 minúty.

Príklad 5

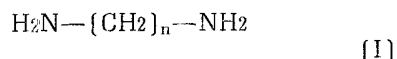
Postupuje sa ako v príklade 4 s tým rozdielom, že ako sieťujúce činidlo sa pridá k perlovému polymetylmetakrylátu 1,2-diamínocetán. Potom pri 140 °C nerozpustný podiel vo vzorke možno zistiť po 360 minútach a rýchlosť vytvárania gélu je 2,3 % hmot. za minútu. Ak sa pracuje pri teplote 180 °C indukčný čas sa skráti na 28 minút a rýchlosť vytvárania gélu je 2,3 % hmot. . min⁻¹.

Príklad 6

Vzorky pripravené ako v príklade 4 s tým rozdielom, že ako sieťujúce činidlo sa použije 1,12-diamínododekán nanosený na perličky polymetylmetakrylátu. Pri teplote 180 stupňov Celsia sa polymér zosieťuje rýchlosťou 9,1 % hmot. . min⁻¹ a doba do vzniku gélu je 15 min.

Príklad 7

Kopolymér vhodný pre sieťovanie diamínmi pri teplote 20 °C sa pripravuje tak, že do 900 ml sušeného xylénu sa dávkuje 150 ml etylakrylátu, 150 ml butylakrylátu, 270 ml metylmetakrylátu a 80 g maleinanhydridu. Pridá sa ešte regulátor molekulovej hmotnosti n-dodecyltiol v množstve 0,45 ml. Ako iniciátor polymerizácie sa použije terc.butylperbenzoát 3 ml. Polymerizácia prebieha pri teplote 110 °C, v dusíkovej atmosfére, 6 hodín. Z pripraveného roztoku kopolyméru sa nanese na sklenenú podložku vrstvy o hrúbke 20 µm. Po odparení rozpúšťadla sa filmy kopolyméru vystavia účinkom pár diamínu obecného vzorca I.



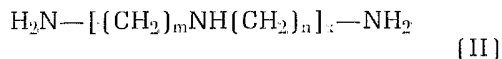
kde

n je 2 až 12, pri teplote 20 °C.

Rýchlosť sieťovania je 0,95 % hmot. polymérneho gélu za hodinu ako vo vzorci I je n 6.

Príklad 8

Perlový polymetylmetakrylát použitý ako v príklade 4 sa naimpregnuje polyalkylénpolyamínom obecného vzorca II



pričom m a n môže mať hodnotu 2 až 12 a x je určené priemernou molekulovou hmot-

nosťou polyalkylénpolyamínu. Po zahriatí naimpregnovaného polyméru, ktorý obsahuje 1 % hmot. zlúčeniny II s priemernou M. h. 100, a m a n vo vzorci II je 2, na teplotu 140 °C, vytvorí sa za 4 hodiny 87 % hmot. gélu. Pri temperovaní na teplotu 220 °C, 87 % hmot. gélu vznikne už po 15 minútach. Polymér s naneseným polyalkylénpolyamínom v množstve 1 % hmot., pričom m a n vo vzorci II je 6 a priemerná M. h. je 1 000, temperuje sa pri teplote 220 °C 15 až 30 minút, poskytne produkt s obsahom gélu 92 a 97 % hmot. Primiešanie 10 % hmot. polyalkylénpolyamínu s priemernou M. h. 5 000, pričom m a n vo vzorci II je 12 k perlovému polymetylmetakrylátu umožňuje zosieťiť po temperovaní polyméru pri teplote 140 °C za 1/2, 1 a 4 hodiny 64, 84, a 100 % hmot. vzorky. Molekulové hmotnosti sú uvedené v g . mól na⁻¹.

Príklad 9

V laboratórnom vstrekovacom zariadení pre prípravu diskov alebo doštičiek z termoplastov s hrúbkou výlisku 2 mm a hmotnosťou do 5 g, sa v tavnej komore nahreje polymetakrylátový granulát s M. h. 8 . 10⁴ gramov . mól⁻¹ na teplotu 240 °C, vstrekovacia forma sa temperuje na teplotu 140 °C a pred jej uzatvorením sa do nej dá 0,15 g 1,6-diamínohexánu. Hneď nato sa uskutoční vstreknutie taveniny polymetylmetakrylátu. Po 5 minútach sa zaháji chladenie a pri 70 stupňov Celsia sa vyberie disk polymetylmetakrylátu, ktorý podľa rozpustnosti v chloroforme obsahuje 43 % hmot. gélu. Podobný výsledok sa dosiahne aj s 1,12-diamínododekánom a s polyalkylénpolyamínmi s M. h. 100 až 5 000 g . mól⁻¹. Ak sa do formy nepridá viacfunkčný amín, výlisk je v chloroforme celkom rozpustný.

Príklad 10

Použije sa vstrekovacie zariadenie ako v príklade 9 s tým rozdielom, že vstrekovacia hlava má prídavné zariadenie, ktoré dávkuje sieťujúcu prímes do taveniny polyméru v mieste hubice. Podiel zosieťovaného polyméru vo výlisku je 80 % hmot. pri dávke 0,15 gramov 1,6-diamínohexánu na 5 g taveniny polyméru.

Príklad 11

Na etanolom umytú polymetylmetakrylátovú dosku o hrúbke 5 mm sa nanese etanolový roztok 1,6-diamínohexánu. Po odparení etanolu sa dosky uzatvoria medzi silikátové sklá a temperujú sa rôzny čas pri teplote 180 °C. Po temperovaní 5, 10, 20, 40, minút pri obojstrannom nánose sieťovadla 0,5 % hmot. nerozpustný podiel dosky tvorí 0, 63, 81, 80 % hmot. a pri nánose 0,9 % hmot. sieťovadla nerozpustný podiel dosky je 3, 92, 99 % hmot.

Príklad 12

Kopolymér styrénu s 5 % hmot., alebo 15 % hmot. kyseliny undecénovej, alebo s 5 % hmot., alebo 15 % hmot. kyseliny itakonovej sa granuluje a potom sa impregnuje 1,12-diamínododekánom tak, aby po vysušení granulát obsahoval 1,2 % hmot. diaminu. Po následnej temperácii v zatavených ampulkách pri teplote 155 °C počas 60 minút je 38 a 40 % hmot. vzorky nerozpustných v chloroforme.

Príklad 13

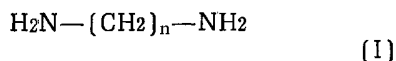
Rovnakým spôsobom ako v príklade 12 sa pripraví kopolymér styrénu s tým rozdielom, že sa použije ako komonomér metylmetakrylát, alebo butylakrylát v množstve 5 alebo 15 % hmot. Granulát z vyššie uvedených

kopolymérov sa impregnuje etanolovým roztokom polyalkylénpolyamínu o M. h. 1000 gramov. mól⁻¹, rovnakého vzorca ako zlúčeniny II v príklade 8, tak, aby po odparení rozpúšťadla na povrchu granulí zostalo 5 % hmot. sieťovadla. Takto upravený polymér sa temperuje v zatavených ampulkách pri teplote 155 °C a po 60 minútach je 65 % hmot. kopolyméru nerozpustných v chloroforme.

Spôsob sieťovania polymérov alebo kopolymérov nenasýtených organických kyselín, ich esterov a ich anhydridov viacfunkčnými amínmi môže nájsť široké uplatnenie v chémii polymérov, predovšetkým pri modifikácii polyakrylátov a polymetakrylátov a v priemysle výroby a spracovania plastických látok.

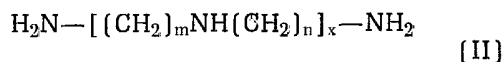
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob sieťovania polymérov a kopolymérov nenasýtených organických kyselín, ich esterov a ich anhydridov vyznačujúci sa tým, že sa tieto polyméry, alebo kopolyméry zahrievajú na 20 až 240 °C v prítomnosti 0,05 až 10 % hmot. sieťovadla, ktorým sú alkyléndiamíny obecného vzorca I



kde

n je 2 až 12, alebo polyalkylénpolyamíny priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 5 000 g. mól⁻¹ obecného vzorca II



kde

m a n je 2 až 12 a
x je určené molekulovou hmotnosťou zlúčeniny II.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sieťujúce činidlo sa dávkuje do polymerizačnej násady pri príprave polyméru, alebo na povrch termoplastu pred lisovaním, alebo do lisovacej formy, alebo do taveniny polyméru počas tvarovania výrobku.