

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238772

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 81/02

(22) Přihlášeno 18 11 83
(21) PV 8582-83

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc., SALAJKA ZDENĚK ing.,
MAJEROVÁ KARLA PhDr., BRNO

(54) Způsob roubování polymerů nebo kopolymerů

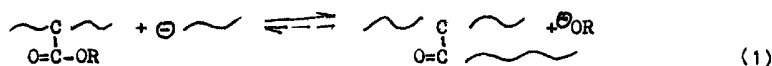
Vynález se týká roubování polymerů nebo kopolymerů, které obsahují esterové skupiny v pobočných řetězcích, makroanionty v prostředí, v němž se anionty deaktivují pouze reakcemi s esterovými skupinami. Rouboující makroanionty se připraví transformací makrokationtů účinkem dvojnásobného molárního přebytku dianiontů. Vynález umožňuje měnit vlastnosti kopolymerů v širokých mezích.

238772

Vynález se týká výroby roubovaných polymerů a kopolymerů.

Roubované kopolymery mají nezastupitelné místo v oboru plastických hmot. Jejich důležitost roste, zvláště pro jejich kompatibilizující účinek, umožňující přípravu směsí z materiálů navzájem se nesnášejících. Např. směsí dvou či více odměšujících se polymerů, směsí polymerů s plnivý, stabilizátory, barvivy, změkčovadly atd.

Roubování polymerů s esterovými skupinami v pobočných řetězcích klasickými způsoby - na příklad reesterifikací, mechanicky či ozařováním směsí polymerů paprsky o vysoké energii - je obtížné. Má obvykle malou účinnost a vznikají produkty špatně definované. V r. 1962 však popsali Micengendler a Andrejeva se spolupracovníky (Vysokomol. Soedin 4, 1 367 (1962), 2, 2 129 (1966) a později i Rempp (Pure Appl. Chem. 16, 403 (1968)) poměrně jednoduché a elegantní roubování pomocí makroaniontů:



tv rovnici (1) $\sim$ značí polymerní řetězec, $\ominus \sim$ je polymerní karbanion buď volný nebo vázaný do dvojice s párovým iontem, obvykle kationtem alkalického kovu). Reakce probíhá s vysokou účinností. Podle čs. autorského osvědčení č. 233 679 lze reakcí (1) roubovat pobočné esterové skupiny v polymerech i s polymerními silanolátovými ionty. Analogické roubování alkoholátovými ionty je známo například z GB 1439069.

Nyní bylo nalezeno významné obohacení výběru roubujících makroaniontů a tím i pronikavého rozšíření možných zásahů do struktury vznikajícího roubovaného kopolymeru. Tedy i do jeho fyzikálních i chemických vlastností. Předmětem vynálezu je tedy způsob roubování polymerů nebo kopolymerů obsahujících esterové skupiny v pobočných řetězcích reakcemi s makroanionty v prostředí, v němž se anionty deaktivují prakticky pouze reakcemi s esterovými skupinami, při kterém makroanionty vznikají transformací makroaniontů účinkem dvojnásobného molárního přebytku dianiontů. Syntéza roubovaných kopolymerů podle tohoto vynálezu se skládá ze dvou kroků: V prvním se připraví makroanion, a to iontovou polymerací, po případě kopolymerací kationtově polymerujícího monomeru či kationtově kopolymerujících monomerů. Tato polymerace je iniciována monofunkčními kationtovými iniciátory se stabilním párovým iontem, na příklad $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{SO}_3^-\text{CF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$, $\text{CF}_3\text{COFF}_6^+$, $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{ClO}_4^-$, atd.

Vhodnými monomery jsou například tetrahydrofuran, dioxolan, oxepan, alkylvinylethery atd. a jejich směsi či jejich postupný přísun k růstovým centrům, takže vznikající makrokation má charakter homopolymeru či statistického nebo alternujícího respektive blokového kopolymeru. Tento makrokation se pak transformuje přesně stejným molárním množstvím dianiontu, a to buď oligomerního - jakým je například sůl alkalického kovu dianiontu tetrameru α -metyl styrenu - nebo polymerního, například dianiontu polystyrenu nebo polydimetylsiloxanu o vhodné molekulové hmotnosti (od 400 do 100 000). Použije-li se k transformaci polymerní dianion, má resultující makroanion určený k roubování vždy charakter blokového kopolymeru, a to nejméně dvojbloku. Transformace se uskutečňuje podle AO 236 330 v prostředí, nereagujícím chemicky s ionty.

Ve druhém kroku se roztok hořejším způsobem připraveného makroaniontu smíchá s roztokem vhodného polymeru, obsahujícího esterové skupiny v pobočných řetězcích, například s roztoky polymerů (kopolymerů) esterů kyseliny akrylové, metakrylové, fumarové, maleinové, angelikové atd. Prostředí, ve kterém se makroanionty roubojí na esterové skupiny opět nesmí deaktivovat anionty jinak než jejich reakcí s esterovými skupinami. Tato podmínka zahrnuje i podmínky fyzikální, například teplotu.

Způsob přípravy roubovaných kopolymerů podle tohoto vynálezu dále osvětlí několik konkrétních příkladů:

P ř í k l a d 1

1,5 g polymetylmetakrylátu o molekulové hmotnosti 100 000 bylo rozpuštěno v 50 cm³ tetrahydrofuranu, vznikl roztok A. V jiném reaktorku bylo ke 20 cm³ tetrahydrofuranu přidáno 0,18 mmolu CH₃CO⁺ClO₄⁻ a uskladněno při 263 K. Po třech dnech (během nichž vznikly makrokationty polytetrametylenoxidu o molekulové hmotnosti 17 500) bylo k roztoku makrokationtů přidáno 0,18 milimolů sodné soli dianiontu tetrameru α-metyl styrenu, rovněž při 263 K. Tím se polymerní kationty přeměnily na makroanionty, vznikl roztok B.

Pak se roztok A i B promíchaly, opět při 263 K. Všechny shora popsané operace probíhaly na vysokovakuové lince, aby se zabránilo deaktivujícími ionty kontaminaci některého z roztoků. Tři hodiny po smíchání roztoků A a B byl směšovací reaktorek rozřezán, produkt vysrážen metanolem, několikrát metanolem promyt a vysušen do konstantní hmotnosti. Eventuálně přítomný kopolymer polytetrametylenoxidu může být z roubovaného kopolymeru odstraněn extrakcí horkým isopropanolem.

Takto připravený kopolymer je polymetylmetakrylát vnitřně měkčený rouby polytetrametylenoxidu. Směsí se velmi dobře s kopolymerem polymetylmetakrylátu a přidán k němu, změkčuje i jej.

P ř í k l a d 2

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo sodné soli tetrameru α-metyl styrenu byl při přípravě roztoku B použit k transformaci dianion polystyrenu o molekulové hmotnosti 20 000. Rouby v produktu tvořily dvojbloky $[(CH_2)_4O]_{230} [CH_2-CH(Ph)]_{200}$. Měkčící účinek tohoto kopolymeru byl menší než v příkladu 1, zvýraznily se však jeho účinky jako povrchově aktivního činidla například v tetrahydrofuranových a toluenových roztacích, v nichž vznikaly za přítomnosti homopolymerů polymetylmetakrylátu a polystyrenu heterogenní systémy, připomínající husté emulze.

P ř í k l a d 3

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo sodné soli tetrameru α-metyl styrenu byl při přípravě roztoku B použit silanolátový dianion o molekulové hmotnosti 75 000. Rouby v produktu tvořily dvojbloky $[(CH_2)_4O]_{230} [Si(CH_3)_2-O]_{1800}$. Změkčující účinek kopolymeru oproti kopolymeru z příkladu 1 výrazně vzrostl.

P ř í k l a d 4

Postupováno jako v příkladu 1, avšak místo tetrahydrofuranu byla při přípravě roztoku B použita směs 75 % tetrahydrofuranu a 25 % oxetanu (molárně). Rouby v kopolymeru měly charakter statistického kopolymeru z obou uvedených monomerů a kopolymer měl výhodnou charakteristiku pro povrchovou úpravu umělých usní.

P ř í k l a d 5

Postupováno jako v příkladu 3, avšak místo polymethylmetakrylátu při přípravě roztoku A byl použit metylakrylát. Získaný kopolymer sloužil k úpravě minerálních plniv, například uhlíčitenu vápenatého, před jejich smícháním s polymery, zvláště s polyakryláty.

P ř í k l a d 6

Postupováno jako v příkladu 3, avšak místo polymethylmetakrylátu při přípravě roztoku A byl použit kopolymer styrenu s metylesterem kyseliny maleinové. Rezultující roubovaný kopolymer snižoval křehkost polystyrenu a zvyšoval snášlivost polystyrenu s minerálními plnivy i organickými stabilizátory.

Roubované kopolymery, připravené podle tohoto vynálezu, mohou být syntetizovány tak, aby jejich struktura maximálně vyhovovala předpokládanému použití a žadáným vlastnostem. Kopolymery takové struktury, jako umožňuje aplikace tohoto vynálezu, jsou zatím jinými způsoby nedostupné. Takové kopolymery mají kompatibilizující účinky na směsi polymerů, jako činidla vnitřně změkčující polymery, ovlivňují rozdělení a uplatnění Van der Waalsových sil na rozhraní fází (mezipovrchovou aktivitu).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob roubování polymerů nebo kopolymerů obsahujících esterové skupiny v pobočných řetězcích reakcemi s makroanionty v prostředí, v němž se anionty deaktivují prakticky pouze reakcemi s esterovými skupinami, vyznačený tím, že se jako makroaniontů použije makroaniontů připravitelných transformací makrokationtů účinkem dvojnásobného molárního přebytku dianiontů.