



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 712027



(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 271173(21) 1822172/05
1971710/05

(23) Приоритет 20.0872(32) -

(31) - (33) -

Опубликовано 25.01.80, Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 25.01.80

(51) М. Кл.²

С 08 F 289/00

(53) УДК 678.746-
-13 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ральф Милкович и Мутонг Томас Чанг
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"СПС Интернэшнл Инк"
(США)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

1

Изобретение относится к сополимерам типа привитых сополимеров, отличающихся широким диапазоном свойств.

Привитые сополимеры, структура которых характеризуется наличием основной линейной сополимерной цепи и боковых полимерных цепей относительно однородного молекулярного веса, причем каждая из указанных боковых цепей является неотъемлемой частью указанной основной цепи, а места присоединения на основной цепи соседних пар боковых цепей разделены направленными сегментами, состоящими по крайней мере из 20 повторяющихся мономерных звеньев.

Большинство известных полимеров, как природного происхождения, так и синтезированных, несовместимы друг с другом. И этот факт подтверждается все большим числом объектов, по мере синтеза новых полимеров и в ходе энергично предпринимаемых попыток соединения в одном продукте ценных свойств отдельных полимеров. Эти усилия зачастую оказываются безуспешными, так как получаемые смеси отличаются нестабильностью, и во многих случаях те выгодные свойства исходных полимеров, которые стремят-

2

ся объединить в одном продукте, полностью утрачиваются. Например, полиэтилен не совместим с полиизобутиленом, причем свойства смеси этих полимеров хуже, чем у отдельных гомополимеров. Сначала это связывалось с несовершенством техники смешения, но в дальнейшем пришли к заключению, что этот факт — результат присущей полимерам несовместимости. Хотя подобное объяснение можно считать правильным, но природа подобной несовместимости не ясна. В какой-то мере это явление связано с полярностью, так, как, например, два полярных полимера более совместимы, чем полярный с неполярным. Известно также, что совместимость возможна при определенном структурном и композиционном подобии отдельных полимеров. Более того во многих случаях пара полимеров совместима, если относительные их количества не выходят за определенный диапазон, вне этого диапазона полимеры не совместимы.

В силу очевидности факта несовместимости отдельных пар полимеров представляют интерес поиски путей, которые бы позволили все нужные свой-

ства отдельных полимеров совместить в одном продукте.

Одно из возможных решений этой проблемы предусматривает получение блок или графт-сополимеров. В этом случае два различных полимерных сегмента, как правило, несовместимых друг с другом, соединяются химически, вызывая появление вынужденной совместимости. В результате зачастую получаемый блок или привитой сополимер обладает такой композицией свойств, которой обычно нет у гомополимеров или у случайных сополимеров.

В отношении блоксополимеров или привитых сополимеров следует сказать, что существуют определенные ограничения, а именно блок полимера, которые могут получаться лишь из таких мономеров, которые вступают в анионную полимеризацию, и это ограничивает выбор полимерных сегментов. Что касается известных граф-сополимеров, то в них, как правило, значительно содержание гомополимеров, либо в виде исходной гомополимерной основной цепи, либо в виде прививаемого мономера. Такой гомополимер, если он имеется, не только играет роль разбавителя, но и ухудшает те свойства продукта, которые стремятся получить у привитого сополимера.

Известен способ получения привитых сополимеров путем полимеризации ненасыщенного мономера, в присутствии анионного катализатора до получения "живущего" полимера, взаимодействия его с галоидсодержащим винильным мономером и последующей сополимеризацией полученного сополимера с мономером, образующим основную цепь. В известном способе используют виниллитиевый инициатор [1].

Недостаток способа в том, что получают сополимеры с широким молекулярно-весовым распределением что не обеспечивает высоких физико-химических свойств сополимеров.

Целью изобретения является получение привитых сополимеров с узким молекулярно-весовым распределением и улучшение их физико-химических свойств.

Это достигается тем, что в способе получения привитых сополимеров, заключающемся в полимеризации ненасыщенного мономера в присутствии анионного катализатора до получения "живущего" полимера, взаимодействия его с галоидсодержащим винильным мономером и последующей сополимеризацией полученного сополимера с мономером, образующим основную цепь, в качестве анионного катализатора используют алкильное или фенильное соединение щелочного металла, и реакцию проводят до получения "живущего" полимера с молекулярной массой 5000-50000.

Особый интерес представляют такие привитые сополимеры, в которых сополимерная основная и полимерные боковые цепи термодинамически несовместимы. Такие графт-сополимеры получают в том случае, если достаточно велики непрерывные полимерные сегменты сополимерной основной цепи и боковых полимерных цепей, что позволяет передать привитому сополимеру физические свойства отдельных полимерных сегментов. Как правило, для этого необходимо, чтобы полимерные сегменты, вне зависимости от того, входят ли они в основную цепь или в боковые, содержат по крайней мере 20,

10 непрерывных повторяющихся мономерных звеньев, предпочтительнее 30.

Предлагаемые графт-сополимеры имеют структуру Т-типа, если сополимерная основная цепь содержит лишь 20 одну боковую цепь. В тех случаях, когда с основной полимерной цепью сополимеризуется несколько боковых цепей, структура сополимера относится к типу сотовой и может быть изображена следующим образом:

-с-с-с-б-с-с-с-б-с-с-с-с-с-

где "а" означает

а а а

30
а а а
а а а
а а а
линейный однородный по молекулярному весу полимер или сополимер, молекулярный вес которого достаточен, чтобы передать продукту физические свойства по крайней мере одного из существенно линейных полимеров, "б" означает вступившую в реакцию и входящую в полимер концевую группу, химически связанную с боковой цепью, "а", которая в то же время является мономерным звеном основного полимера, "с" - полимер основной цепи сополимера, состоящий из непрерывных сегментов достаточного молекулярного веса, чтобы передать физические свойства полимера.

Как указывалось выше, первой стадии синтеза предлагаемых графт-сополимеров является анионная полимеризация способного полимеризоваться мономера. В большинстве случаев подобный мономер представляет собой соединение, в молекуле которого содержится олефиновая группа, хотя возможны соединения и с эпокси- или тиоэпоксигруппами.

Хорошо известны мономеры, полимеризация которых идет по анионному механизму, и предлагаемый способ допускает использование любых известных анионнополимеризуемых мономеров. В качестве примера можно указать такие соединения, как стирол, α -метилстирол, акриламид, N,N-низший алкиламид, N,N-низший диалкилакриламид, аценафталин, 9-акрилкар-

базол, акрилонитрил, метакрилонитрил, органические изоцианаты, включая низший алкил, фенил, низший алкилфенил и галофенилизоцианаты, органические диизоцианаты, включая низшие алкиленфенилен и толилендиизоцианаты, низшие алкил и аллилакрилаты и метакрилаты, низшие олефины, виниловые эфиры алифатических карбоновых кислот, такие как винилацетат, винилпропионат, виниловый эфир октановой кислоты, винилолеат и винилстеарат, винилбензоат, простые эфиры винила и низших алкилов, винилпиридины, изопрен, бутадиен и окиси низших алканов. Используемый термин "низший" означает органическую группу, в состав которой входит не больше 8 атомов углерода.

В качестве катализатора в анионной полимеризации используют металлоорганические соединения низших алкилов и щелочных металлов, причем низший алкил содержит не более 8 атомов углерода. Предпочтение отдается, в частности бутиллитию, причем более предпочтителен втор.бутиллитий. Особенно целесообразно использовать металлорганические соединения низших алкилов с литием или натрием. К числу других приемлемых катализаторов относятся изопропиллитий, этилнатрий, н-пропилнатрий, н-бутилкалий, н-октилкалий, н-бутиллитий, этиллитий, трет.бутиллитий, 2-этилгексиллитий. Алкилпроизводные щелочных металлов либо являются промышленными продуктами, либо могут быть приготовлены по известным методикам. Возможно в качестве катализатора применение фениллития и фенилнатрия, при этом способ их получения прост - взаимодействием бромобензола с соответствующим щелочным металлом.

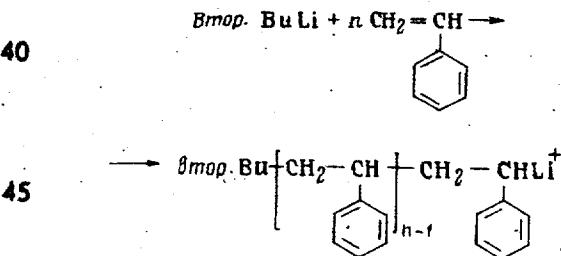
Количество катализатора при анионной полимеризации определяет молекулярный вес живого полимера. В присутствии небольших количеств катализатора (относительно количества мономера) молекулярный вес получаемого живущего полимера выше, чем в случае больших его количеств. Обычно рекомендуется сначала вводить катализатор в мономер по каплям до момента исчезновения характерной окраски органического аниона, а затем уже доставлять расчетное количество. Предварительное осторожное введение катализатора необходимо для разрушения примесей, что позволяет лучше контролировать ход полимеризации.

Анионная полимеризация требует тщательного контроля за условиями проведения процесса, исключающего попадание в реакционную массу влаги или иных примесей. Мономер и катализатор непосредственно перед прове-

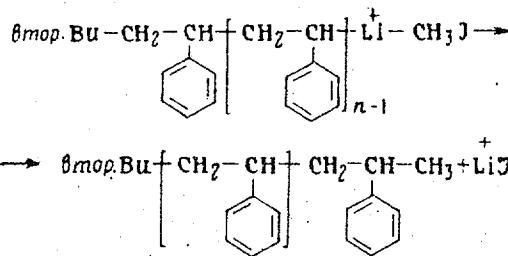
дением процесса подвергают очистке. Необходима тщательная очистка аппаратуры, в которой ведется полимеризация. Техника подготовки реактантов и аппаратуры хорошо известна.

- 5 Катализатор типа производного щелочного металла добавляется к мономеру, либо мономер к катализатору. Так как в присутствии растворителя облегчается отвод тепла из системы, а также может быть достигнуто необходимое перемешивание катализатора и мономера, желательно использование в процессе растворителя. Он должен быть инертным. В качестве растворителя могут использоваться углеводороды, либо простые эфиры, например, бензол, толуол, диметиловый эфир, диглип, глип, серный эфир, тетрагидрофуран, N-гексан, циклогексан, N-гептан. Температура процесса определяется типом мономера. Полимеризация стирола, как правило, ведется при температуре несколько выше комнатной. Полимеризацию α -метилстирола предпочтительнее вести при температуре -80°C .

Полимерный продукт представляет собой так называемый "живой полимер" в котором цепь оборвана. Но в термин "обрыв" не вкладывается общепринятый в химии полимеров смысл, ибо продукт может вступать в дальнейшие реакции, в том числе и в реакцию полимеризации. Примером анионной полимеризации служит полимеризация стирола с помощью втор.бутиллития.



- 50 Если к указанному "живому полимеру" добавить стирол, полимеризация возобновится, и рост цепей будет продолжаться до полного израсходования мономерного стирола. Если же добавить другой анионнополимеризуемый мономер, например, бутадиен, "живой полимер" инициирует полимеризацию бутадиена, в результате чего получаемый новый "живой полимер" состоящий из сегментов полистирола и полибутадиена. Цепь живого полимера может быть оборвана взаимодействием полимера с галоидсодержащим соединением. Реакция обрыва "живого" полистирола метилиодидом приведена ниже:
- 55
- 60
- 65



Молекулярный вес "живого полимера" относительно однороден, то есть значения его для отдельных микромолекул колеблются в узких пределах. Это существенно отличает полученный полимер от известных, в которых молекулярновесовое распределение очень широко.

Одним из главных достоинств предлагаемых привитых сополимеров является однородность молекулярного веса боковых цепей. Наилучших результатов достигают, когда макромолекула графт-сополимера содержит боковые цепи, имеющие средний молекулярный вес примерно от 500 до 50000.

"Живой полимер" обрывается галоидсодержащим соединением, в составе которого либо имеется склонная к полимеризации олефиновая группа, либо эпокси- или тиэпоксигруппа. К числу приемлемых галоидсодержащих обрывающих агентов относятся винилгалоалкиловые простые эфиры, в которых алкильные группы содержат не более 6 атомов углерода, виниловые эфиры галоидзамещенных алкановых кислот, причем число атомов углерода в указанных алкановых кислотах не превышает 6, галоиды аллила, элигалиодгидрины, галоидный акрилил, галоидный металакрилил, ангидриды галоидмалеиновой кислоты, сложные эфиры галоидэмалевой кислоты, галоидированный винил и галоидвинилсиланы. Галоидной группой может быть хлор, фтор, бром, иод, причем предпочтение отдается хлору.

Обрыв "живого полимера" с помощью любого из указанных выше соединений осуществляется введением этих соединений в раствор "живого полимера" при температуре полимеризации. Реакция идет немедленно и выход равен теоретическому. Хотя для указанной реакции необходимы количества обрывающего агента, равные молярным количествам присутствующего в системе катализатора, но обрывающий агент вводится в систему в несколько большем количестве.

В ряде случаев, в зависимости от вида полимера или мономера, из которого он синтезируется, или вида обрывающего агента, целесообразно предварительно "экранировать" "живой полимер" соединением, таким как, например, окись низшего алкилена, содержащий не более 8 атомов

углерода, либо дифенилэтилен. После этого получают продукт, который представляет собой "живой полимер", но менее склонный к реакциям с функциональными группами или с активными водородными атомами обрывающего агента.

Так, например, при использовании хлористого акрилила в качестве обрывающего цепь агента, содержащего в своей молекуле хлор, в полимерную цепь также вводится карбонильная группа, и эта группа может стать местом атаки со стороны второго "живого полимера". Поэтому в случае использования хлористого акрилила в качестве обрывающего агента целесообразнее сначала

10 экранировать "живой полимер", а затем уже действовать на макромолекулу хлористым акрилилом. Получаемый "живой полимер" представляет собой

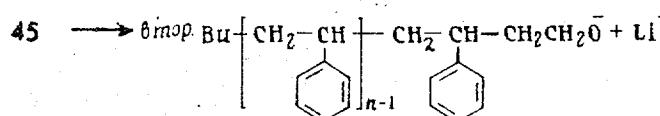
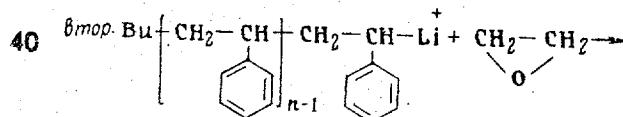
15 по существу виниловый сложный эфир, то есть "живой полимер", который был образован молекулой хлористого акрилила. Если опустить промежуточную стадию экранирования в получае-

20 мом полимере либо будут присутствовать макромолекулы "удвоенного" молекулярного веса, либо будет содержаться некоторое количество хлора, что можно рассматривать как результат

25 диспропорционирования некоторых макромолекул живого полимера, или обрыва живого полимера активным про-

30 тоном хлористого акрилила.

В качестве обрывающего агента особое предпочтение отдается окиси этилена. Она взаимодействует с "живым полимером", при этом кольцо окиси этилена раскрывается:



50 В приведенной реакции окиси этилена, являющейся экранирующим агентом, с "живым полимером", полученным из стирола в присутствии втор. бутиллития.

55 Реакция экранирования, как и реакция обрыва цепи живого полимера, не требует каких-либо методических ухищрений и осуществляется введением экранирующего агента в массу живого полимера при температуре полимеризации. Реакция происходит сразу же.

60 Как и в случае обрывающего агента, введенное молярное количество экранирующего агента несколько превышает молярное количество катализатора.

65 Реакция идет из расчета моль на моль.

Если в качестве обрывающего реагента используется эпигалоидгидрин, получаемый полимер имеет на конце эпоксигруппу. Эта концевая эпоксигруппа может быть переведена в соответствующий гликоль нагревом продукта с водой гидроокисью натрия. Получаемый гликоль с высокомолекулярной дикарбоновой кислотой дает сополимер. Кислоту синтезируют, например, путем полимеризации гликоля или диамина с фталевым ангидридом, малеиновым ангидридом, ангидридом янтарной кислоты и подобными соединениями взятыми в молярном избытке. Также может быть осуществлена реакция с диизоцианатом, в результате которой получают полиуретан. Диизоцианат может быть получен взаимодействием полизтиленгликоля, имеющего молекулярный вес 400, с фенилендиизоцианатом, взятым в молярном избытке.

В соответствии с другим вариантом изобретения органическое эпоксиоединение сополимеризуется с оборванным "живым полимером", содержащим эпокси или тиоэпокси-концевые группы. Получаемый графт-сополимер имеет основную цепь, состоящую из непрерывных сегментов, которые включают по крайней мере 20, предпочтительно 30, повторяющихся звеньев органических эпоксиоединений. Предпочтение отдают органическим эпоксиоединениям таким как окись этилена, окись пропилена, окись бутилена, окись гексилена, окись стирола и циклогексенэпоксид, то есть содержащим не более 8 атомов углерода.

Если в качестве обрывающего агента используют ангидрид галоидмалеиновой кислоты или сложный эфир галоидмалеиновой кислоты, то в получающем полимере будут присутствовать эфирные группы, которые гидролизом могут быть переведены в карбоксильные группы. Полимер с двумя карбоксильными группами может сополимеризоваться с гликолями или диаминами, давая полиэфиры и полiamиды, структура которых представляет собой графт-сополимер.

В результате взаимодействия "живого полимера" с указанными выше обрывающими реагентами образуется продукт, который хотя и не является "живым полимером", но участвует в последующей полимеризации. Такая полимеризация идет либо по двойной связи, либо в ней участвуют гликольная или эпоксигруппы обрывающего агента; последний действует как при образовании графт-сополимера. Также следует подчеркнуть, что хотя структура получаемого привитого сополимера в общих чертах соответствует структуре известных привитых сополимеров, но синтез его ведется иным, отличным от применяе-

мых для этих целей, способом. Более того, формирование структуры предлагаемого графт-сополимера осуществляется иным способом, чем у известных. На первой стадии синтеза ранее известных графт-сополимеров создавалась линейная основная цепь, на нее прививались боковые цепи и затем осуществлялось увеличение длины полимерных цепей. В результате получался сополимер, к основной цепи которого подвешены несколько полимерных цепей. В случае же привитого сополимера по предлагаемому способу предварительно синтезируют указанные подвешенные полимерные цепи (живущие полимеры), а затем концевые группы этих полимерных цепей вводятся реакцией полимеризации в основную цепь. Таким образом, сначала синтезируют боковые цепи, а затем основную. Боковые цепи в состав основной включаются как неотъемлемые части последней. Очевидно, хотя оба типа графт-сополимеров, предлагаемые и известные, сходны в общих чертах, существенны их композиционные различия. В предлагаемых привитых сополимерах подвешенные полимерные цепи имеют относительно постоянную минимальную длину и включены в основную цепь как неотъемлемые части последней, а основная цепь содержит полимерные сегменты определенной минимальной длины. Это и обуславливает те положительные свойства, которые присущи предлагаемым графт-сополимерам.

Ранее отмечалось, что предлагаемые графт-сополимеры обладают уникальными свойствами и уникальной комбинацией свойств, что позволяет совместить до этого считавшиеся несовместимыми полимерные сегменты. Так нужные свойства полистирола могут быть объединены с нужными свойствами полиметакрилата, хотя указанные полимеры обычно не совместимы друг с другом, а их физические смеси обладают очень малой прочностью и потому используются редко. Чтобы в одном продукте объединить эти нужные свойства, необходимо иметь достаточно длинные полимерные сегменты. До тех пор, пока полимер полистирола содержит меньше 20 повторяющихся мономерных звеньев, продукт не имеет отличительных свойств полистирола. Это же требование действительно и для полимерных сегментов, входящих в состав графт-сополимеров. То есть, если графт-сополимер, в составе которого имеются сегменты полистирола, обладает характерными свойствами полистирола, то указанные полистирольные сегменты, каждый, должны в основном содержать по крайней мере примерно 20 повторяющихся мономерных звеньев. Эта связь между физическими свойствами полимерного

сегмента и его минимально допустимой длиной существует для полимерных сегментов всех рассматриваемых здесь граfft-сополимеров. Итак, минимальный размер полимерного сегмента, который позволяет передать граfft-сополимеру физические свойства полимера, равен примерно 20 повторяющимся мономерным звеньям. Как ранее отмечалось, предпочтение отдается полимерным сегментам, входящим в состав как сополимерной основной цепи, так и боковых цепей, которые в основном состоят не менее чем из 30 повторяющихся мономерных звеньев. Полимерные сегменты могут представлять собой гомополимер или сополимер. Так может быть синтезирован граfft-сополимер путем сополимеризации метилметакрилата, лаурилметакрилата и оборванного полистирола, имеющего склонную к реакции полимеризации олефиновую группу. Непрерывные полимерные сегменты основной цепи такого граfft-сополимера будут представлять собой сополимерные сегменты метилметакрилата и маурилметакрилата.

Хотя предлагаемые граfft-сополимеры обладают широким диапазоном физических свойств, которые определяются природой примененных при их синтезе мономеров, а также молекулярными весами различных полимерных сегментов, входящих в состав привитого сополимера, все предлагаемые граfft-сополимеры, как минимум, могут использоваться для получения упругих гибких, не требующих подложек, пленок, и могут быть исходным сырьем при изготовлении пищевых упаковочных материалов и защитных пленок.

П р и м е р 1. К раствору одной капли дифенилэтилена при 40°С отдельными порциями добавляют 12%-ный раствор трет.-бутиллития в пентане до сохранения светло-красной окраски раствора, затем дополнительно вводят 30 мл (0,04 моля) раствора трет.-бутиллития и далее 312 г (3 моля) стирола. Температуру полимеризуемой смеси поддерживают в течение 30 мин равной 40°С, после чего "живой" полистирол обрывают введением в реакционную массу 8 мл (0,08 моля) винил-2-хлорэтилового эфира. Полученный полимер осаждают добавлением раствора бензола в метиловом спирте и отфильтровывают. Определенное методом парофазной осмометрии значение среднего числового молекулярного веса продукта составляло 7200 (теоретически 7870) и молекулярно-весовое распределение было очень узким, то есть отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому было меньше 1,06.

П р и м е р 2. Получение полистирола при обрыве цепи винилхлор-ацетатом.

К раствору одной капли дифенилэтилена в 2500 мл циклогексана при температуре 40°С небольшими порциями добавляют 12%-ный раствор втор. бутиллития в циклогексане до сохранения светло-красного цвета раствора, затем вводят 18 мл (0,024 моля) втор. бутиллития и далее 312 г (3,0 моля) стирола. Температуру полимеризуемой смеси поддерживают равной 40°С в течение 30 мин, после чего "живой полимер" обрабатывают 8 мл (0,040 моля) дифенилэтилена с последующим обрывом цепи с помощью (6 мл 0,05 моля) винилхлорацетата. Полученный полимер осаждают добавлением раствора циклогексана в метиловом спирте и отфильтровывают. Определенный методом парофазной осмометрии среднечисловой молекулярный вес 12000 (теоретическое значение - 13265), молекулярно-весовое распределение очень узкое, то есть отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому меньше 1,06.

П р и м е р 3. Синтез полистирола при обрыве цепи эпихлоргидрином.

Раствор "живого" полистирола в бензоле готовят аналогично примеру 1 с последующей обработкой 10 г (0,10 моля) эпихлоргидрина, приводящей к обрыву цепи полистирола. Полученный продукт осаждают в метаноле и отфильтровывают. Методом парофазной осмометрии определяют молекулярный вес, равный 8660 (теоретическое значение - 7757). Молекулярно-весовое распределение в продукте очень узкое.

П р и м е р 4. Синтез поли-(α -метилстирола) при обрыве цепи винилхлорацетатом.

К раствору 357 г (3,0 моля) α -метилстирола в 2500 мл тетрагидрофурана по каплям добавляют 12%-ный раствор трет.-бутиллития в пентане до сохранения светло-красной окраски. Затем вводят 15,0 мл (0,03 моля) раствора трет.-бутиллития, что вызвало окрашивание раствора в ярко-красный цвет. Температуру смеси понижают до -80°С и через 30 мин при указанной температуре добавляют 5,6 мл дифенилэтилена. Полученную смесь вливают в 5,0 мл (0,04 моля) винилхлорацетата, что приводит к обрыву цепи. Поли-(α -метилстирол) осаждают метанолом и отфильтровывают. Методом парофазной осмометрии определяют его среднечисловой молекулярный вес, равный 14280 (теоретическое значение 12065), молекулярно-весовое распределение очень узкое.

П р и м е р 5. Синтез поли-(α -метилстирола) при обрыве цепи аллилхлоридом.

К раствору 472 г (4,0 моля) α -метилстирола в 2500 мл тетрагидро-

фурана по каплям вводят 12%-ный раствор н.бутиллития в гексане до сохранения светло-красной окраски. Затем добавляется 30 мл указанного раствора н.бутиллития, что вызывает появление у раствора ярко-красной окраски. Температуру смеси понижают до -80°C и спустя 30 мин при этой же температуре добавляют 4,5 г (0,06 моля) аллилхлорида до исчезновения красного цвета, что свидетельствует об обрыве цепи у живого полимера. Полученный бесцветный раствор вливают в метиловый спирт, в результате выпадает поли-(α -метилстирол). Средневесовой молекулярный вес продукта, определяют методом парофазной осмометрии, равен 11000 (теоретическое значение 12300).

При мер 6. Синтез полистирола при обрыве цепи хлористым метакрилатом.

К раствору 0,2 мл дифенилэтилена в 2500 мл бензола по каплям вводят 12%-ный раствор н.бутиллития в гексане, до сохранения светло-красно-коричневой окраски. Затем добавляют 24 мл (0,031 моля) указанного раствора н.бутиллития и далее 416 (4,0 моля) стирола, что приводит к появлению у раствора оранжевой окраски. При этом температуру поддерживают 40°C, для чего используют как внешнее охлаждение, так и регулируют скорость подачи стирола. Смесь еще выдерживают 30 мин при 40°C, а затем температуру понижают до 20°C. Добавлялись 4,4 г (0,1 моля) окиси этилена окраска раствора исчезает. "Живой" полистирол получают при введении 10 мл (0,1 моля) хлористого метакрилата. Среднечисловой молекулярный вес продукта, определяют методом парофазной осмометрии, составляет 10000.

При замене хлористого метакрилата на хлористый акрилил концевая группа в полистирольной цепи будет представлять сложный эфир акриловой кислоты.

При мер 7. Раствор одной капли дифенилэтилена при 40°C обрабатывают по частям 12%-ным раствором трет.бутиллития в пентане до устойчивого светло-красного окрашивания, после чего добавляют 200 г (1,92 моля) стирола. Температуру полимеризационной смеси поддерживают 40°C в течение 30 мин, после чего образуют концевые группы живущего полимера обработкой 8 мл (0,08 моля) винил-2-хлорэтиловом эфиром, что приводит к получению высокомолекулярных мономеров с узким распределением молекулярного веса и со средним молекулярным весом. 5000.

При мер 8. Раствор одной капли дифенилэтилена при 40°C обрабатывают по частям 12%-ным раствором

трет.бутиллития в пентане до устойчивого образования светло-красного окрашивания, после чего добавляют еще 30 мл (0,04 моля) раствора трет.бутиллития, а затем 2000 г (19,2 моля) стирола. Поддерживают температуру полимеризационной смеси 40°C в течение 30 мин, после чего живой полистирол обрывают введением 8 мл (0,08 моля) винил-2-хлорэтилового эфира. Получают высокомолекулярный мономер с узким распределением молекулярного веса, мол.в. 50000.

При мер 9. Получение привитого сополимера из полистирола, обрыв цепи в котором осуществляют винил-2-хлорэтиловым эфиром и этилакрилатом.

К раствору 18 г октилфеноксиополиэтоксистанола (эмультгатор) в 300 г дейонизированной воды при тщательном перемешивании в мешалке Уоринга добавляют раствор 30 г полистирольного продукта, приготовленного в соответствии с методикой примера 1 и 70 г этилакрилата. Через полученную дисперсию продувают азот, затем нагревают смесь при непрерывном перемешивании при 65°C. В систему вводят инициатор полимеризации, а именно 0,1 г надсернокислого аммония, после чего отдельными порциями в течение 3 час добавляют 200 г этилакрилата и 0,5 г 3%-ного водного раствора пер-пиросернокислого аммония. Продукт сушат на воздухе при комнатной температуре до образования гибкой, неразрушающейся под действием собственного веса пленки. Экстрагируя полученный продукт циклогексаном, который растворяют полистирол, показано, что пленка сохраняет полистирольные сегменты. Циклогексановый экстракт при испарении не дает остатка.

При мер 10. Получение привитого сополимера из поли-(α -метилстирола), обрыв цепи осуществляют с помощью винилхлорацетата и бутилакрилата.

Через раствор 50 г поли-(α -метилстирола), обрыв цепи макромолекулы которого осуществляют с помощью хлорацетата, и имеющего средний молекулярный вес 12600, и 450 г бутилакрилата в 1000 г толуола продувают азот, при этом температуру смеси поддерживают 70°C. Затем добавляют 1 г азобisisобутиронитрила. Реакционную массу выдерживают 24 час, получают раствор графт-сополимера. Последний отливают в виде пленки на стеклянную пластину. Высохшая пленка слегка липкая. Экстракцией циклогексаном с последующим испарением экстракта, как и в предыдущем примере показано наличие полистирольных сегментов в макромолекуле.

П р и м е р 11. Получение привитого сополимера из полистирола, обрыв цепи осуществляют с помощью эпихлоргидрина и изобутилена.

К раствору 20 г полистирола, обрыв в цепи в котором достигают с помощью эпихлоргидрина и имеющего средний молекулярный вес 10000, в 1000 мл толуола при -70°C добавляют 80 г изобутилена, а затем медленно вводят 45 мл металлоорганического комплекса треххлористого бора и этилового эфира, температуру поддерживают -70°C. Реакция идет при добавлении катализатора и завершается в момент окончания подачи катализатора. Графт-сополимер получают при испарении толуола и последующей промывки твердого остатка метиловым спиртом.

П р и м е р 12. Получение привитого сополимера полистирола, обрыв которого осуществляют с помощью эпихлоргидрина и изобутилена.

К 1000 мл метилхлорида добавляют при -70°C 10 г полистирола, обрыв цепи которого осуществляют с помощью эпихлоргидрина, и имеющего средний молекулярный вес 10000. В полученный раствор одновременно по каплям вносят раствор 2 г хлористого алюминия в 400 мл хлористого метила и 90 г изобутилена. Через час полимеризация в основном завершилась. Полученный нерастворимый графт-сополимер выделяют при выпаривании хлористого метилена.

П р и м е р 13. Получение привитого сополимера – полизэфира на основе эфира тетраметиленгликоля, дизоцианата и полистирола, обрыв цепи которого осуществляют с помощью эпихлоргидрина.

Полизэфир на основе тетраметиленгликоля и дизоцианата готовят растворением 290 г политетраметилового гликоля эфира многоатомного спирта, имеющего средний молекулярный вес 2900, в 600 мл тетрагидрофурана (при этом через реагирующую массу продувают азот) с последующим добавлением 14,4 г (0,05 моля) жидкого дизоцианата. Структура его подобна дифенилметандизоцианату и известному как Изонат-143. Емкость закрывают и помещают на водянную баню при 50°C, вращают со скоростью 30 об/мин. Через 8 час добавляют 7,2 г (0,025 моля) жидкого дизоцианата и реакцию продолжают еще 8 час. К концу этого периода вводят 4,35 г (0,05 моля) 2,4-толидендиизоцианата и при тех же условиях продолжают полимеризацию еще 8 час.

К раствору 200 г полистирола, обрыв цепи которого осуществляют с помощью эпихлоргидрина, имеющего средний молекулярный вес 12000, в 100 мл тетрагидрофурана и 10 мл воды по

каплям добавляют разбавленную серную кислоту до pH 2,0. Полученный раствор перемешивают при 65°C 8 час, при этом полиэпоксидные группы полностью гидролизовались в гликольные группы.

5 Смесь из раствора 60 г полученного выше полизэфира тетраметилена и дизоцианата в 60 мл тетрагидрофурана, 60 г вышеуказанного полистиролгликоля и 100 мл тетрагидрофурана помещают в реактор вместе с каприловым оловом (0,6 г). Реактор закрывают, продувают азотом и помещают на водянную баню при 65°C на 8 час, получают графт-сополимер.

10 Часть продукта отливают на стеклянную пластину и сушат на воздухе, получают гибкую эластичную пленку, которую формируют.

15 **П р и м е р 14.** Синтез привитого сополимера из полизэфира на основе тетраметиленгликоля, полистиролгликоля и дизоцианата.

20 В реактор помещалась смесь 87 г полизэфира тетраметиленгликоля, имеющего молекулярный вес 2900, и 4,3 г (0,015 моля) жидкого дизоцианата, аналогично полученному в примере 11, реактор закрывают, продувают азотом и затем помещают на водянную баню при 65°C на 8 час. Полученный полиуретангликоль высокого молекулярного веса охлаждают до комнатной температуры и к нему добавляют 43 г полистиролгликоля, имеющего молекулярный вес 8600, и 350 мл тетрагидрофурана.

25 Реактор закрывают, продувают азотом, добавляют 5,8 г (0,023 моля) жидкостного дизоцианата, после чего реактор вращают 8 час, при этом поддерживают температуру 65°C. Полученный продукт, представляет привитой сополимер, часть его отливают на стеклянную пластинку и сушат, получают гибкую эластичную пленку. Прочность ее на растяжение – 70,3 кг/см².

30 **П р и м е р 15.** Синтез привитого сополимера полистирола, цепь которого обрвана хлористым метакрилилом и этилакрилатом.

35 При комнатной температуре готовят смесь 21 г полистирола, цепь которого обрвана хлористым метакрилилом и имеющего средний молекулярный вес 10000, 28 г этилакрилата и 0,035 г азобisisобутиронитрила, выдерживают 18 час в атмосфере азота при 67°C. Продукт представлял собой упругий молочного оттенка материал, который при отливке при 160°C дает чистый упругий прозрачный лист.

40 **П р и м е р 16.** Синтез привитого сополимера из поли-(α -метилстиrola), обрванного хлористым аллилом и этилена.

45 Готовят раствор 20 г поли-(α -метилстиrola), обрыв цепи которого осу-

ществляют хлористым аллилом и имеющего средний молекулярный вес 27000, в 100 мл циклогексана. Раствор обработан 5,5 мл 0,645 М хлористого диэтилалюминия в гексане и 2 мл трихлористого ванадила под давлением этилена до 2,1 кг/см². Перемешивают 1 час при 30°C, после чего полимерный продукт осаждают из раствора, отфильтровывают, отливают тонкую прозрачную пленку, упругую и гибкую.

Формула изобретения

Способ получения привитых сополимеров путем полимеризации ненасыщенного мономера в присутствии анионного катализатора до получения "живу-

щего'' полимера, взаимодействия его с галоидсодержащим винильным мономером и последующей сополимеризацией полученного сополимера с мономером, образующим основную цепь, от лица ающих ся тем, что, с целью получения привитых сополимеров, имеющих узкое молекулярно-весовое распределение, и улучшение их физико-химических свойств, в качестве анионного катализатора используют алкильное или фенильное соединение щелочного металла, и реакцию проводят до получения ''живущего'' полимера с молекуллярной массой 5000-50000.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 3235626,
кл. 260-881, опублик. 1966 (прототип).

Редактор Р.Антонова

Составитель В. Поляков
Техред М. Петко Корректор М. Пожо

Заказ 9050/45

Тираж 549

Подписьное

тираж 549 под
шиили Государственного комитета СССР

типи Государственного комитета
по делам изобретений и открытий

по делам изобретений и открытий
Москва, х-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ПНП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4