



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 679

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 02 83
(21) (PV 764-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 81/02

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 07 86

(75)

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

(54) Způsob roubování polymerů s pobočnou esterovou skupinou makroanionty

Způsob roubování polymerů s pobočnou esterovou skupinou, například polymethylmethakrylátů reesterifikací makroanionty silanolátového typu v prostředí nedeaktivujícím makroanionty při teplotě 250 až 360 K. Produkty roubování zlepšují vzájemnou mísitelnost polymerů a jejich mísitelnost s anorganickými plnivy.

Vynález se týká roubování polymerů s pobočnou esterovou skupinou makroanionty.

Prudce rostoucí význam směsí polymerů s jinými polymery, plnivů (včetně vláknitých), aditiv, barviv atd. si vynucuje vývoj polymerních komponent, zajišťujících kompatibilitu několika - nejlépe všech - složek polymerních směsí. Tuto roli mohou zastávat s plným úspěchem jen blokové a nebo roubované kopolymery. Zvlášť velký význam mají kopolymery s polárními bloky či rouby. Jsou to sloučeniny obecně obtížně připravitelné.

Roubované kopolymery nepřímě definované struktury se připravují mechanochemicky nebo přenosem s vhodným polymerem (například s ataktickým polypropylenem) při polymeraci vhodného monomeru (například vinylchloridu). Ostatní způsoby, kterých je několik, nedospěly zatím do technologického měřítka. Náleží sem například ozonizace polymerní matrice s polymerací vhodného monomeru (obvykle v emulzi) na radikálových centrech, vzniklých rozpadem peroxidů vytvořených ozonizací. Jiným způsobem je generace kationtových center na polymerch, majících ^{k hlavnímu řetězci} vázaný halogen a následnou polymerací vhodného monomeru na vzniklých centrech.

Roubované kopolymery lze elegantně připravit interakcemi makroiontů, konkrétně pomocí makroiontů a polymerů s aromatickými skupinami. Nebo přímou reakcí makroaniontů s halogeny vázanými na ^{hlavní řetězec} jiných makromolekul (ČS 205 887, ČS 203 510, ČS 212 627, ČS 209 559).

Je rovněž známo roubování polymethylmetakrylátu živým polystyrenem (tedy makroiontem karbaniontového typu) se 100% účinností (Vysokomol. Sojedin 1962, 4, 1366, J. Polym. Sci B 1963, 1, 329).

V DE 2 252 505 je popsáno roubování polymetylmakrylátu draselnými solemi polyoxiranu a jeho kopolymerů. Nyní se podařilo roubování všech polymerů s pobočnými esterovými skupinami makroanionty silanolátového typu.

Předmětem vynálezu je roubování polymerů s pobočnou esterovou skupinou makroanionty, při kterém se polymer s pobočnou esterovou skupinou reesterifikuje makroanionty silanolátového typu v prostředí nedeaktivujícím makroanionty při teplotě 250 až 360 K.

Silanolátovými makroanionty, které se s výhodou získají z cyklických siloxanových monomerů se rouboují všechny polymery s pobočnými esterovými skupinami. Například polyakrylamid, polyakryláty, polymethylenmalonáty, jiné deriváty metakrylátů než methyl- resp. n-butyl, a kopolymery akrylamidu, esterů akrylové, metakrylové a methylenmalonové kyseliny.

Tím se neobyčejně rozšiřují možnosti roubování a počet druhů roubovaných kopolymerů (tedy i jejich vlastností). Lze regulovat délku i počet roubů, které mohou mít charakter homopolymeru nebo kopolymeru. A to statického nebo alternujícího nebo blokového či dokonce roubovaného.

Roubování polymerů s pobočnou esterovou skupinou dle tohoto vynálezu lze provádět v prostředí nedeaktivujícím makroanionty. V případě silanolátových makroaniontů však podmínky na čistotu prostředí nejsou tak přísné, aby je nebylo možno dosáhnout v technické praxi. Tím se otevírá možnost připravit roubované kopolymery spojující různým způsobem hydrofilní a hydrofobní vlastnosti. Produkty roubování mají široké možnosti použití jako přísady zlepšující vzájemnou mísitelnost polymerů, mísitelnost polymerů s anorganickými a organickými plnivy, stabilitu suspensí i emulzí a podobně.

Předmět vynálezu osvětlí následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

1,5 g komerčního ^{pdg} methylnakrylátu, rozpuštěného v 50 ml tetrahydrofuranu bylo smícháno s polydimethylsilanolátem draselným (o molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^5$) za laboratorní teploty. Viskozita obou kapalných fází při styku zřetelně vzrostla. Všechny operace probíhaly ve vysokovakuové aparatuře. Produkt byl po 2 h

izolován vysrážením do metanolu. Přesto, že obě složky jsou nemísitelné, je produkt roubování makroskopicky homogenní. Neobjevuje se tendence k odmišení. Roubování probíhá s vysokou účinností, vyšší než 80 %. Roubovaný kopolymer má vynikající kompatibilizující účinek na směs polymethylmethakrylátu a polydimethylsiloxanu.

Příklad 2

Při shodném postupu práce jako v příkladu 1 avšak při 263 K byl k roubování použit ^{poly}methylakrylát. Kopolymery mají schopnost vytvářet micely v organických rozpouštědlech a solubilizovat jiné kopolymery.

Příklad 3

Při shodném postupu práce jako v příkladu 1 avšak při 250 K byl k roubování použit polyglykolmethakrylát. Kopolymer měl opět vlastnosti hydrofilně-hydrofobního hybridu.

Příklad 4

Postupováno jako v příkladu 1, roubován byl statistický (radikálový) kopolymer styren-methylmethakrylát. Roubovaný kopolymer kompatibilizoval ternární směs polystyren, polymethylmethakrylát, polydimethylsiloxan.

Příklad 5

Postupováno jako v příkladu 1, roubován byl statistický (radikálový) kopolymer vinylchlorid-methylakrylát. Roubovaný kopolymer kompatibilizoval ternární směs polyvinylchlorid, polymethylakrylát, polydimethylsiloxan.

Příklad 6

Postupováno jako v příkladu 1, roubován byl polymerní methylester kyseliny methylenmalonové. Kopolymery s více než 5 krátkými polydimethylsiloxanovými rouby na 20 esterových jednotek zlepšuje snášlivost s minerálními plnivy.

Příklad 7

233 679

Roztok polyvinylchloridu (0,75 g) a polymethylmethakrylátu (0,75 g) v tetrahydrofuranu (30 ml) byl smíchán s dianiontovým polydimethylsiloxanem (vzniklým 14 denní polymerací oktamethylcyklotetrasiloxanu iniciovanou dianiontem α -methylstyrenu při laboratorní teplotě. Vznikl gel ze vzájemně propojených komponent. Je vynikajícím skeletem pro přípravu iontoměničů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob roubování polymerů s pobočnou esterovou skupinou makroanionty, vyznačený tím, že se polymer s bočnou esterovou skupinou reesterifikuje makroanionty silanelátového typu v prostředí nedeaktivujícím makroanionty při teplotě 250 až 360 K.