

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238940

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 81/02

/22/ Přihlášeno 24 02 84

/21/ PV 1304-84

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

KUČERA MILOSLAV doc. ing. DrSc., BRNO, KIMMER DUŠAN ing., ŠUMPERK,
MAJEROVÁ KARLA PhDr., BRNO

(54) Způsob výroby kopolymerů propylenů s polyétery

Výroba kopolymerů propylenů s polyétery. Na řetězcích polypropylenů se v prostředí nedeaktivujícím ionty generují oligomerními dikationty kationtová centra, s nimiž se potom nechá reagovat při teplotě 250 až 350 K roztok polyéteru nebo směsi polyéterů.

Vynález se týká výroby kopolymerů propylenů s polyétery reakcemi makroiontů. Polypropylen, izotaktický, syndiotaktický i ataktický, je jedním z nejhydrofobnějších známých polymerů.

Tato vlastnost omezuje některé případy jeho použití. Nedaří se ho například barvit, vytěsňuje stabilizátory; není kompatibilní s téměř žádným jiným polymerem ani plnivem. Izotaktického polypropylenů se vyrábí značná kvanta a je poměrně levný.

Rozšíření palety jeho aplikací má značný národohospodářský význam, protože umožní náhradu některých drahých speciálních materiálů a/nebo výrobu předmětů nové kvality.

Pro značnou část aplikací polypropylenů /a obecně většiny polyalkenů/ by bylo žádoucí vnést do něj jistý stupeň hydrofilnosti, nejlépe ovladatelně proměnný /řízený pro ten který účel/.

Shora uvedené nevýhody by se takto potlačily až eliminovaly. Hydrofilnost polymerů způsobuje přítomnost elektronegativních heteroatomů - jakými jsou dusík, kyslík a v menší míře fluor - schopných vytvářet vodíkové můstky.

Zavedení takových atomů do řetězců polypropylenů je velmi obtížné. Polypropylen vzniká koordinační polymerací na Ziegler-Nattových katalyzátorech, jejichž aktivita zaniká v přítomnosti látek obsahujících dusík, kyslík, síru a částečně i fluor.

Monomery s těmito atomy působí jako katalytické jedy a kopolymerace s polárními monomery není možná. Uhlovodíkový řetězec hotového polyalkenu je chemicky stálý, inertní. Dodatečná definovaná chemická modifikace polypropylenů je proto též velmi obtížná a vyžaduje speciální postupy.

Tak se například práškový polypropylen ozonizuje. Vzniklé hydroperoxidové skupiny je možno použít k iniciaci emulzní polymerace hydrofilních monomerů. Vytvářejí se roubované kopolymery.

V čs. AO č. 220422 je popsána modifikace polypropylenů, a to interakcí oligomerních dikationtů s polypropylenem a následnou kationtovou polymerací kyslíkatých, dusíkatých respektive fluor obsahujících monomerů.

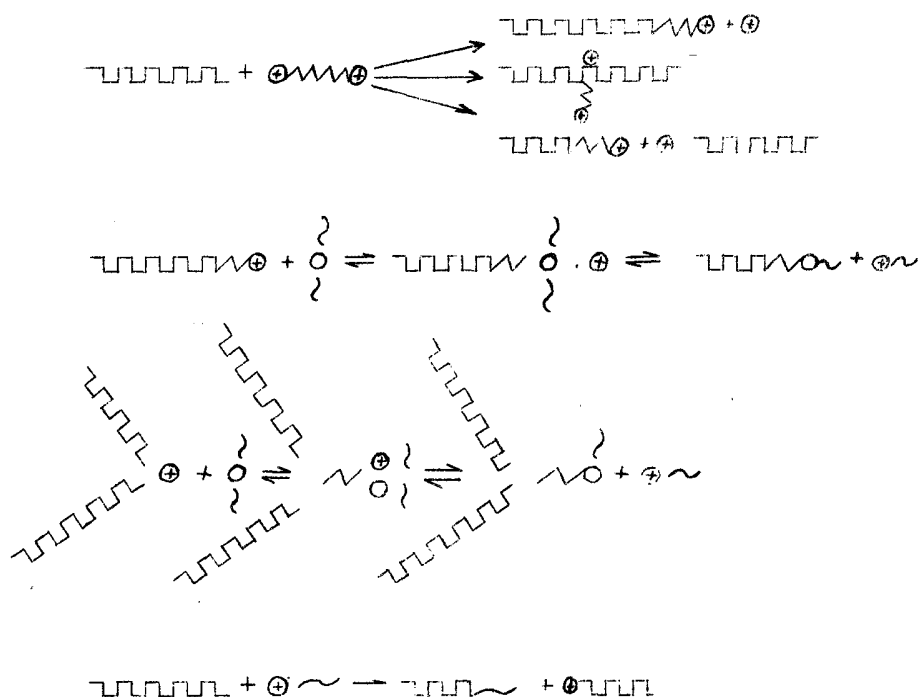
Tímto způsobem lze získat pouze kopolymery polypropylenů s kationtově polymerujícími monomery. Nyní bylo zjištěno, že kopolymery polypropylenů s polyétery lze získat, jestliže se při uvedené reakci místo monomeru použije roztok polyéteru.

Předmětem vynálezu je způsob výroby propylenů s polyétery, při kterém se na polypropylen s kationtovými centry zavedenými prostřednictvím oligomerních dikationtů působí při teplotě 250 až 350 K roztokem polyéteru nebo směsí polyéterů, za vyloučení látek konkurujících polyéterům při reakci s kationtovými centry.

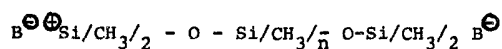
Takto formulovaný předmět vynálezu je nejstručnějším vyjádřením složitých dějů, uskutečňujících se v procesu modifikace. Polypropylen reaguje s dikationtem na vazbách kov-polymer /přítomných jako zbytky koordinačních center po polymeraci propenu/, na defektech řetězců /například vazbách $\sim \text{C} \sim$ / respektive na jiných reaktivních místech řetězců za vzniku kationtových center.

Na těchto centrech probíhají při styku s polyéterem výměnné reakce, znázornitelné schematicky rovnicemi $\sim \text{---} \sim$ značí řetězec polypropylenů; $\oplus \text{---} \oplus$ oligomerní dikationt; $\sim \text{O} \sim$ řetězec polyéteru; $\oplus$ kationtové centrum; $\sim \text{---} \sim$ případně $\sim \text{---} \sim$ kopolymer/:



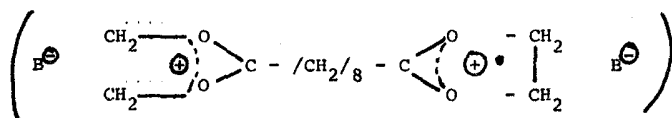


Kationtová centra na řetězcích polypropylenu vznikají interakcí polyalkenu s dikationty, například typu siloxoniového:

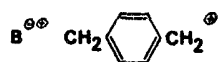


kde $\text{B}^{\oplus}$ je párový ion, jako $\text{ClO}_4^{\oplus}$, $\text{AsF}_6^{\oplus}$, $\text{SbF}_6^{\oplus}$, $\text{PF}_6^{\oplus}$ atd.,
n je 4 až 10

oktamethylen-bis-dioxolenylium $\text{B}^{\oplus}$ - ového:



bis /B[⊕]/ p xylen - CH_2 - CH_2 - diyllového :



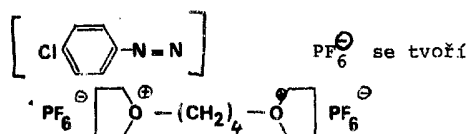
$\text{B}^{\oplus}$ a jiných dikationtů

tohoto typu z alfa, omega dihalogen uhlovodíků a příslušné stříbrné soli superkyseliny / $\text{Ag}^{\oplus}$ $\text{B}^{\ominus}$ /,

Z dikationtů vzniklých z tetrahydrofuranu případně oxepanu oligomerovaného anhydridy fluorsulfonových kyselin:



které jsou popsány v Polymer Preprints 13, 1, 66 /1972/, J. Macromol. Sci 17 /7/ 1399 /1973/, případně dikationtů vznikajících z produktů rozpadu diazoniových solí při polymerní tetrahydrofuranu /například z 4-chlorfenyldiazoniumhexafluorofosfátu/



viz Makrom. Chem. 177 3545 / 1976 /

Jako příklad modifikujících polyéterů je možno vyjmenovat poly/dimethylenoxid/ /polyethylenoxid/ ; poly/1-methylethylenoxid/ ; poly/chlormethylethylenoxid/ ; poly/trimethylenoxid/ ; poly/3,3 bis chlormethyloxetan/ ; poly/tetramethylenoxid/ /polytetrahydrofuran/ ; poly/hexamethylenoxid/ /polyoxepan/ a substituované deriváty těchto polyéterů.

Stupeň hydrofilicity lze řídit počtem elektronegativních stomů a distancí mezi nimi v kopolymeru jednak délkou bloků či roubů s heteroatomy, jednak druhem polyéteru. Příprava kopolymeru podle tohoto vynálezu je zvláště výhodná, vzniká-li polyéter jinak než kationtově.

Znárodně děje lze uskutečnit technicky poměrně jednoduše a s dobrým výtěžkem. Vynález osvětlí následující příklady.

P ř í k l a d 1

K 1,5 g polypropylenu vysušenému ve hlavní větvi dvojitého reaktoru na vysokovakuové lince se přidá pomocí injekční stříkačky v protiproudu suchého dusíku 0,18 mmolu siloxoniového dikationtu s párovými anionty ClO_4^- .

Ve vedlejší větvi reaktorku se mezitím dosuší 0,5 g polydimethylenoxidu /o molekulové hmotnosti 6 000/ v 20 cm³ tetrahydrofuranu, a to kovovým sodíkem. Po 24 hodinách interakce polypropylenu s dikationtem se k němu vnese roztok polyetheru a směs se ponechá reagovat za laboratorní teploty 144 hodin.

Po rozřezání reaktorku se ze směsi vyextrahuje vodou homopolymer polyetheru. Získá se 1,74 g produktu, který se smáčí vodou.

P ř í k l a d 2

Postupovalo se jako v příkladu 1, avšak místo polydimethylenoxidu byl použit polytetramethylenoxid /polytetrahydrofuran/ o molekulové hmotnosti 17 500. Po extrakci v horkém izopropanolu se získalo 1,65 g produktu, vzhledem k menší hydrofilitě polytetramethylenoxidu, smáčivého vodou jen částečně.

Výraznější než zvýšení hydrofilnosti je snížení viskozity taveniny, způsobené přítomností bloků polytetramethylenoxidu, tajících při nízké teplotě.

P ř í k l a d 3

Postupovalo se jako v příkladu 1, avšak místo polydimethylenoxidu byl použit poly/chlormethyloxiran/ /polyepichlorhydrin/, sušený CaH_2 . Po extrakci v acetonu se získalo 1,8 g produktu.

Vyznačoval se jednak zvýšenou hydrofilitou /oproti polypropylenu/, jednak obsahem C - Cl vazeb, které umožňují další modifikace polymeranalogickými reakcemi s makroionty.

P ř í k l a d 4

Postupovalo se jako v příkladu 1, ke kationtovým centrům na polypropyleny se vnesl roztok směsi polydimethylenoxidu a polychlormethyloxiranu. Produkt byl dobře smáčitelný vodou a umožňoval další polymeranalogické reakce s makroanionty.

P ř í k l a d 5

Postupovalo se jako v příkladu 1, avšak místo siloxoniového dikationtu byl použit bis p-xylen - α, α' diilylový dikation s ClO_4^- párovými ionty. Produkt byl co do smáčitelnosti totožný s produktem příkladu č. 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby kopolymerů propyleny s polyétery, vyznačený tím, že se na polypropylen s kationtovými centry zavedenými prostřednictvím oligomerních dikationtů působí při teplotě 250 až 350 K roztokem polyéteru nebo směsí polyéterů za vyloučení látek konkurujících polyéterům při reakci s kationtovými centry.