

Даний винахід відноситься до способу отримання модифікованих полімерів шляхом дії на модифікуючий полімер кисневмісним газом.

Методика модифікації полімеру, наприклад, шляхом окислення, відома вже давно (Міжнародна заявка РСТ (WO) №88/0393, кл. C08F8/06, 8/32; C10M143/8; C10L1/18, опубл. 88.06.02; Заявка ЕПН (EP) №0296490, кл. C08F8/06, опубл. 88.12.28). По відомих способах модифікації вже готовий полімер піддають реакції, в якій структурований полімер змінюється шляхом добавлення функціональних груп. Так, наприклад, за методикою (Заявка ЕПВ (EP) №0296490, кл. C08F8/06, опубл. 88.12.28) поліетилен в умовах високої температури підлягає реакції заміщення киснем, при цьому кисень приєднується до полімерного ланцюга. Суттєвим при цьому являється те, що процес модифікації здійснюється все на готовому полімері, а не під час самого процесу полімеризації. Таким чином, фізичні і хімічні властивості можуть так змінюватись, що модифікований полімер поруч з іншими шляхами використання може використовуватись як добавка до мастил і горючих.

Відомі до даного часу способи мають недолік, так як використовуються тільки по відношенню до достатньо невеликої кількості реактивних полімерів, а методика приміняється лише до готових полімерів, які менше реактивні, ніж низькомолекулярні сполуки.

В основу винаходу поставлене завдання створення способу отримання модифікованих полімерів, який дав би можливість змінити описані недоліки і розробити більш вдосконалену методику модифікації полімерів, у якій можна було б хімічно змінювати різноманітні полімери без додаткових технічних і технологічних затрат. Це забезпечується модифікацією полімерів шляхом дії на полімери кисневмісним газом. Особливістю такого способу являється те, що в полімеризаційний реактор підводиться спочатку кисневмісний газ, а потім полімеризат, який утворився, прогрівають до 100 - 180°C.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання модифікованих полімерів, який включає введення кисневмісного газу, згідно з винаходом, спочатку кисневмісний газ вводиться в зону полімеризації і проводиться подальше прогрівання утворюючого полімеризату.

Кисневмісний газ вводиться в зону полімеризації від 50 до 100°C.

Полімеризат, що утворився, прогрівається від 100 до 180°C.

Конкретно такий спосіб отримання модифікованих полімерів дозволяє вдосконалити методику модифікації полімерів і хімічно змінювати різноманітні полімери без додаткових технічних і технологічних затрат.

За допомогою методики, основаної на даному винаході, можна вводити в полімерний ланцюг молекули кисню в виді кисневих мостиків, при чому, під час прогрівання до 100 - 180°C полімерні ланцюги розриваються і виникають реактивні полімерні фрагменти з радикальними групами. Ці реактивні полімерні фрагменти можуть знову з'єднуватись в макромолекулярні структури, які, в свою чергу, можуть утворювати сітчасту структуру. Реактивні полімерні фрагменти можуть також вступати в реакцію з іншими хімічно реактивними субстанціями і при цьому властивості полімерів можуть суттєво змінюватись.

У відповідності з методикою, основаною на даному винаході, здійснюється отримання модифікованих полімерів шляхом дії на модифікуючі полімери кисневмісним газом. Під кисневмісними газами розуміють суміш інертних газів, таких як азот, вуглекислий газ, благородні гази з киснем. Переважно використовується як кисневмісний газ повітря.

Кисневмісний газ підводиться в полімеризаційний реактор під час процесу полімеризації, тобто під час самого процесу отримання модифікованих полімерів. Це проходить переважно при температурі від 50 до 100°C, конкретно при температурі від 60 до 90°C, при звичайних тисках, характерних для вибраного типу полімеризаційного реактора. Методику, яка основана на даному винаході, можна здійснювати в звичайних полімеризаційних реакторах, таких, як автоклави, трубні реактори чи з групою різних реакторів, які можуть містити нерухомий каталізатор або киплячий шар. Полімеризаційні реактори можуть також мати змішувальні пристрої.

У відповідності з методикою, яка основана на даному винаході, після подачі кисневмісного газу в полімеризаційний реактор, що може йти в залежності від умов реакції від 0,1 до 100 годин, конкретно від 0,5 до 50 годин, полімеризат, який утворюється, нагрівають до 100 - 180°C, конкретно до 110 - 170°C. Полімеризат може знаходитись при цій температурі від 0,1 до 20 годин, конкретно від 0,5 до 20 годин. Також передбачається можливим змішування двох або декількох кисневмісних розчинів, які містять полімери, а потім підвищувати температуру на 100 - 180°C. Технологія, основана на даному винаході, може примінятися особливо для модифікації термопластичних полімерів, наприклад, полімеризатів стиролу, поліамідів, складних ефірів, полікарбонатів або поліолефінів, полівінілового спирту або полівінілацетата.

Одержані таким чином модифіковані полімери можуть використовуватись, крім іншого, для виробництва плівок, ниток або формуючих виробів.

Відповідними областями примінення може бути, крім іншого, виробництво покриттів, лаків, ущільнювачів, наповнювачів і речовин, які здатні підвищувати адгезію, характеризуються покращеними фізичними і хімічними властивостями. Крім цього, можливо використовувати отримані модифіковані полімери для імпрегнацій багаточисельних речовин, а надалі, для отримання нових сополімерів, наприклад, шляхом приєднання реактивних полімерних фрагментів до інших полімерів.

Методика, яка основана на даному винаході, може застосовуватись без великих технічних і технологічних затрат із звичайними реакціями полімеризації, ступеневої полімеризації і поліконденсації, причому найкращі результати можуть бути досягнуті при радикальній полімеризації, яка може проводитись як в газовій фазі, так і в розчині суспензії і сумішах.

Приклад 1. 140г стиролу було поміщено разом з $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л бензоїлпероксида в полімеризаційну камеру, обладнану нагрівною сорочкою, рефлектором і мішалкою. Полімеризацію стиролу здійснювали протягом 5 - 6 годин при температурі 80°C. Потім на протязі 8 - 12 годин при інтенсивному перемішуванні підводили повітря зі швидкістю 0,3л/хв. Згодом підвід повітря був зупинений і на протязі 6 - 8 годин продовжували полімеризацію.

Таким чином, загальний час полімеризації становив 19 - 26 годин. Температура одержаного полістиролу на протязі останніх 1 - 2 годин була піднята до 130 - 160°C, в результаті чого був отриманий твердий полімерний матеріал.

Приклад 2. 150г метилметакрилата, який містив $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л 2,2-азо-біс-ізобутиронітрила, було поміщено в полімеризаційну камеру, яка мала нагрівну сорочку, рефлектор і мішалку. Метилметакрилат полімеризували на першій стадії протягом 1,5 годин при температурі 80°C. Потім, при температурі 80°C на протязі 3 - 4 годин при інтенсивному перемішуванні подавали повітря. Загальний час полімеризації метилметакрилата складав 4 - 5,5 годин. При цьому утворювався сироподібний розчин, який містив в собі 30 - 40% поліметилметакрилату. Потім додатково було введено $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л 2,2-азо-біс-ізобутиронітрила і сироподібний розчин залили в металеву форму, де він на протязі 1 - 2 годин нагрівався до 110 - 140°C. В результаті цього утворився твердий полімерний матеріал з хорошими технічними якостями.

Приклад 3. 80г вінілацетата, 120г 5-процентного водного розчину полівінілалкоголя, 0,08г 30-процентного водного розчину перекису водню і 0,24г мурашиної кислоти було поміщено в аналогічну прикладам 1 і 2 полімеризаційну камеру. Вінілацетат полімеризувався на протязі 20 - 40 хвилин при температурі 70°C. Потім на протязі 100 - 140 хвилин при інтенсивному перемішуванні подавалось повітря зі швидкістю 0,8л/хв. Загальний час полімеризації складав 120 - 180 хвилин. В результаті утворилась молокоподібна водяна диспензія, яка здатна використовуватись для склеювання металевих пластинок. Шляхом нагріву диспензії між металевими пластинками до 140 - 160°C на протязі 1 години досягається значно краще склеювання металевих пластинок.

Приклад 4. 80г стирола 180г бензола було поміщено в аналогічну прикладові 1 полімеризаційну камеру. До цього розчину добавили $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л бензоїлпероксида і полімеризували його 3 - 4 години при температурі 70°C. Потім при інтенсивному перемішуванні 6 - 8 годин подавали повітря зі швидкістю 0,6л/хв. Загальний час полімеризації складав 9 - 12 годин. Лакоподібну рідину, яка утворилась, було нанесено на металеву поверхню, висушено і на протязі 1 години прогріту до 110 - 140°C. В результаті одержано тверде лакоподібне покриття.

Приклад 5. 100г вінілацетата, який містив $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л 2,2-азо-біс-ізобутиронітрила, поміщено в аналогічну прикладу 1 полімеризаційну камеру. Вінілацетат 2 - 3 години полімеризувався при 70°C. Потім 3 - 4 години при інтенсивному перемішуванні подавали повітря зі швидкістю 0,4 л/хв, при цьому отримався сироподібний розчин, який містив в собі полівінілацетат. Загальний час полімеризації складав 5 - 7 годин.

Аналогічно прикладу 2 було отримано 100г сироподібного розчину, який містив в собі поліметилметакрилат.

Ці розчини були змішані і на протязі 30 хвилин нагріті до 110 - 130°C, причому, до розчину, який містив полівінілацетат і поліметилметакрилат, добавили $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л 2,2-азо-біс-ізобутиронітрила. Утворений в'язкий розчин залитий в металеву форму і на протязі 1 години прогрітий до 130 - 160°C. В результаті утворився

ко-полімер з покращеними технічними властивостями.