



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211071

(11) (B1)

(22) Prihlášené 10 11 79
(21) (PV 7665-79)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 259/04

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

CITOVIKÝ PAVOL ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA ing. CSc., MIKULÁŠOVÁ
DARINA prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, MEJZLÍK JIŘÍ ing. CSc., MAJER
JOSEF RNDr. CSc., BRNO, ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ

(54) Spôsob chemickej modifikácie polyvinylchloridu

1

Vynález sa týka spôsobu chemickej modifikácie polyvinylchloridového prášku a fólií vinylovými monomérmi vo vodnej emulzii.

Pri doterajšej chemickej modifikácii polyvinylchloridu bol polymérny materiál zväčša vo forme filmu, ale i prášku. K reakcii na tuhej fáze polyméru dochádzalo najmä za prítomnosti organických kvapalín alebo s monomérom v plynnej fáze, zriedkavejšie sa polymerizovalo v roztoku polyvinylchloridu. Polymerizácia bola iniciovaná najčastejšie gama-žiarením alebo organokovovými zlúčeninami. Tiež sa využívali nízkomolekulové peroxidické resp. azo-zlúčeniny, iniciácia vplyvom ortuťovej lampy alebo termicky. Teplota pri polymerizáciach bola v rozmedzí od -70 do 130 °C podľa použitého spôsobu. Niektoré z uvedených spôsobov modifikácie polyvinylchloridu majú nevýhodu najmä v tom, že neumožňujú účinné zamedzenie homopolymerizácie, čo súvisí najmä s používaným spôsobom iniciácie ale i s často vysokou polymerizačnou teplotou.

Niektoré z týchto polymerizačných systémov sú mnohozložkové alebo obtiažne regulovateľné. Iniciácia ožarovaním si vyžaduje špeciálne zariadenie, použitie iónovej polymerizácie zas náročné opatrenia potrebné k jej prevedeniu. Pri modifikácii v homogénnej fáze je temer nemožné odstrániť zvyšky polymerizačného systému z produktu a separácia produktu od homopolyméru je samostatnou operáciou. Výhodná modifikácia polyvinylchloridu vo forme prášku alebo fólie, obsahujúceho peroxidický iniciátor, vinylovými monomérmi vo vodnej emulzii za prítomnosti polymerizačného aktivátora chelátového typu nebola popísaná.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie oxidovaného polyvinylchloridu vo forme prášku alebo fólie, s obsahom hydroperoxidického kyslíka 0,005 až 0,03 hmotnostných % očkovaním vinylovými monomérmi zvolenými

zo skupiny obsahujúcej kyselinu akrylovú, akrylamid, 2-resp. 4-vinylpyridín, 2,3-epoxypropylmetakrylát, styrén, butylakrylát a vinylacetát vo vodnom emulznom systéme a odfiltrovaním produktu od emulzie vyznačujúci sa tým, že sa modifikácia prevádza pri teplotách do 30 °C po dobu 1 až 3 hodín pri pomere 60 až 300 hmotnostných dielov oxidovaného polyvinylchloridu na 100 hmotnostných dielov vyššie definovaného monoméru, pričom emulzný systém je vytvorený z 1,0 až 9,2 hmotnostných dielov iónového alebo neiónového emulgátora, 445 až 1 500 hmotnostných dielov vody, za prítomnosti, v prípade vodorozpustných monomérov, vodonerozpustnej organickej fázy, ako napríklad benzénu alebo etylacetátu v množstve 440 až 540 hmotnostných dielov a reakcia je aktivovaná 0,33 až 2,48 hmotnostnými dielmi heptahydrátu síranu železnatého a 0,6 až 3,8 hmotnostnými dielmi dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, resp. 0,26 až 0,88 hmotnostnými dielmi triethyléntetramínu.

Polyvinylchlorid je oxidovaný pri izbovej teplote kyslíkom obsahujúcim ozón o koncentrácii 12 mg.dm⁻³. Obsah hydroperoxidického kyslíka v práškovom materiáli je minimálne 5.10⁻³, pre fóliu 3.10⁻²%. Tepelná a svetelná stabilita práškovej oxidovanej formy sa významne nelíši od polyvinylchloridu neoxidovaného a tak sa u modifikovaného polyméru neobjavuje zhoršenie vlastností vplyvom naoxidovania vo fáze jeho ďalšieho tepelnomechanického spracovania. Naoxidovaný polyvinylchlorid sa podľa vynálezu používa ako heterogénny iniciátor polymerizácie vinylového monoméru vo vodnej emulzii, pričom reakciu urýchľujú cheláty kovov prechodného mocenstva. Vplyvom toho možno viesť polymerizáciu pri relatívne nízkej teplote.

Tu používané cheláty sú zložené z FeSO₄ a chelatačného činidla, ako dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej resp. trietyléntetramínu vo vzájomnom pomere, zodpovedajúcim koordinačne nasýtenej zlúčenine. Účinkujú ako aktivátor iniciácie polymerizácie. Vplyvom nich dochádza redoxnou reakciou k rozpadu peroxidov polyvinylchloridu k a tvorbe iniciačných centier polymerizácie. Vhodnou úpravou zloženia polymerizačného systému možno viesť reakciu prevažne k tvorbe naviazaného polyméru. Ďalším charakteristickým znakom tohoto spôsobu polymerizácie je nízky obsah emulgátora v polymerizačnom systéme, čo súvisí s jeho úlohou sprostredkovať kontakt reagujúcich látok na povrchu polyvinylchloridu.

Oddelenie tuhej fázy, obsahujúcej očkovaný polyvinylchlorid a nezmenený polyvinylchlorid, možno realizovať jej odfiltrovaním od emulzie. Vo filtráte sa nachádza homopolymér a ostatné zložky polymerizačného systému. Zvyšky železa možno z povrchu tuhej fázy kvantitatívne odstrániť vymývaním, najmä ak sa použije chelát FeSO₄ - dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej; ak sa použije alkalický chelát FeSO₄ - trietyléntetramín, je výhodné po skončení reakcie pridávať do polymerizačného systému štvorsodnú soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, ktorá udrží železo i vo vyššom oxidačnom stupni v roztoku.

Spôsob chemickej modifikácie polyvinylchloridu vo forme prášku alebo fólie vinylovými monomérmi podľa vynálezu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch:

P r í k l a d 1

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávajú komponenty v uvádzanom poradí: 80 hm. d. polyvinylchloridovej fólie (hrúbka 0,04 mm, 0,03 % aktívneho kyslíka), 0,67 hm. d. FeSO₄·7 H₂O, 0,89 hm. d. Chelatonu III (dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej), 4 hm. d. iónového emulgátora (Mersol H), 600 hm. d. vody, 540 hm. d. etylacetátu a 100 hm. d. rekryštalizáciou prečisteného akrylamidu. Po uzavretí sa polymerizačná nádoba otáča vo vodnom termostate.

Polymerizácia prebieha pri 30 °C. Po jej skončení sa na sklenom filtri zachytí tuhá fáza, obsahujúca nezmenený polyvinylchlorid a polyvinylchlorid modifikovaný akrylamidom, premyje sa a vysuší. Jej zloženie sa vyjadří v percente naviazaného polyakrylamidu v tuhej fáze. Po 2 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 10,2 % naviazaného polyakrylamidu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 7,7 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 2

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 60 hm. d. polyvinylchloridovej fólie (hrúbka 0,04 mm, 0,03 % aktívneho kyslíka), 0,33 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,26 hm. d. triethyléntetramínu, 1 hm. d. iónového emulgátora (Mersol H), 1 200 hm. d. vody a 100 hm. d. destiláciou prečisteného vinylacetátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa po skončení polymerizácie zamieša do reakčnej zmesi 0,6 hm. d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 1 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 16,1 % naviazaného polyvinylacetátu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 0,9 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 3

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 70 hm. d. polyvinylchloridovej fólie (hrúbka 0,04 mm, 0,03 % aktívneho kyslíka), 0,44 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,6 hm. d. Chelatonu III, 2 hm. d. iónového emulgátora (Mersol H), 720 hm. d. vody, 440 hm. d. benzénu a 100 hm. d. destiláciou prečistenej kyseliny akrylovej.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým spôsobom, ako v príklade 1. Po 1 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 16,0 % naviazanej polyakrylovej kyseliny. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 1,7 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 4

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 200 hm. d. práškoveho polyvinylchloridu (0,005 % aktívneho kyslíka), 0,44 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,35 hm. d. triethyléntetramínu, 2 hm. d. iónového emulgátora (myristan draselný), 945 hm. d. vody a 100 hm. d. destiláciou prečisteného styrénu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa po skončení polymerizácie zamieša do reakčnej zmesi 0,8 hm. d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 1 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 22,1 % naviazaného polystyrénu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 2,0 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 5

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 250 hm. d. práškoveho polyvinylchloridu (0,005 % aktívneho kyslíka), 1,11 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,88 hm. d. triethyléntetramínu, 1 hm. d. iónového emulgátora (Mersol H), 1 240 hm. d. vody a 100 hm. d. destiláciou prečisteného butylakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa po skončení polymerizácie zamiešajú do reakčnej zmesi 2 hm. d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 1 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 18,3 % naviazaného polybutylakrylátu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 2,2 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 6

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvedenom poradí: 200 hm. d. práškoveho polyvinylchloridu (0,005 % aktívneho kyslíka), 0,44 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,35 hm. d. triethyléntetramínu, 2 hm. d. iónového emulgátora (mersol H), 445 hm. d. vody a 100 hm. d. destiláciou prečisteného 2-vinylpyridínu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa po skončení polymerizácie zamieša do reakčnej zmesi 0,8 hm. d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 2 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 11,2 % naviazaného poly-2-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 7,9 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 7

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvedenom poradí: 200 hm. d. práškoveho polyvinylchloridu (0,005 % aktívneho kyslíka), 0,44 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,35 hm. d. trietyléntetramínu, 9,2 hm. d. neiónového emulgátora (Slovasol 2 430), 475 hm. d. vody a 100 hm. d. destiláciou prečisteného 4-vinylpyridínu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa po skončení polymerizácie zamieša do reakčnej zmesi 0,8 hm. d. štvorsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po 1,5 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 10,5 % naviazaného poly-4-vinylpyridínu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 6,2 % tvorí homopolymér.

P r í k l a d 8

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvádzanom poradí: 300 hm. d. práškoveho polyvinylchloridu (0,005 % aktívneho kyslíka), 2,8 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 3,8 hm. d. Chelatonu III, 5,1 hm. d. iónového emulgátora (Mersol H), 1 500 hm. d. vody a 100 hm. d. destiláciou prečisteného 2,3-epoxypropylmetakrylátu.

Polymerizácia a spracovanie sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po 3 hodinovej polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 11,6 % naviazaného poly-2,3-epoxypropylmetakrylátu. Z celkového množstva zreagovaného monoméru 9,7 % tvorí homopolymér.

Modifikovaný polyvinylchlorid pripravený uvádzaným spôsobom možno jednoduchým premývaním zbaviť zvyškov polymerizačného systému a homopolyméru. Je to významné najmä pri príprave práškoveho polyméru, predurčeného na ďalšie spracovanie. Polymér je pritom tak minimálne naoxidovaný, že to neznižuje jeho tepelnú a svetelnú stabilitu a nevplýva to ani na jeho spracovateľské vlastnosti. Oproti tomu fólie sú viac naoxidované, keďže sa u nich nepredpokladá, že budú v ďalšom intenzívne tepelne-mechanicky namáhané.

Možnosti bezprostredného, technicky a ekonomicky výhodného použitia vynálezu, okrem uvádzanej ľahkej separácie produktu sú i v jednoduchosti zloženia polymerizačného systému, ďalej, v jeho relatívnej necitlivosti, vplyvom prítomnosti reaktívneho chelátu, na stopy kyslíka, ale i v rýchlej polymerizácii pri nízkej teplote s minimálnou tvorbou homopolyméru. Reaktívne skupiny naviazaných polymérov môžu byť v ďalšom centrom polyméranalogických premien, vedúcich k ďalšej fixácii vhodných látok na polyvinylchlorid, tentoraz neradikálovým mechanizmom.

Uvedenou modifikáciou sa rozširuje sortiment typov polyvinylchloridu o polyméry so špeciálnymi vlastnosťami. Vyhľadávané sú vplyvy najmä na spracovateľské vlastnosti, ale i elasticitu, odolnosť voči nízkym teplotám, tvarovú stálosť za tepla a v značnej miere i na tepelnú a svetelnú stabilitu tohoto polyméru. Na rozdiel od nízkomolekulových ingredientov naviazané reťazce polymérov nemigrujú na povrch a pri spracovaní polyméru, do ktorého sa modifikovaný práškový polyvinylchlorid môže pridávať ako koncentrát fixovanej aktívnej zložky, má tento výhody i z hľadiska hygieny a bezpečnosti pri práci. So zavedením vynálezu sa nepredpokladajú vo výrobnom sektore nákladné investície a nevyžaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov, používaných pri výrobe komerčných typov polymérov emulznou polymerizáciou.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob chemickej modifikácie oxidovaného polyvinylchloridu vo forme prášku alebo fólie, s obsahom hydroperoxidického kyslíka 0,005 až 0,03 hmotnostných % očkovaním vinylovými monomérmi zvolenými zo skupiny obsahujúcej kyselinu akrylovú, akrylamid, 2-resp. 4-vinylpyridín, 2,3-epoxypropylmetakrylát, styrén, butylakrylát a vinylacetát vo vodnom emulznom systéme a odfiltrovaním produktu od emulzie vyznačujúci sa tým, že sa modifikácia prevádza pri teplotách do 30 °C po dobu 1 až 3 hodín pri pomere 60 až 300 hmotnostných dielov oxidovaného polyvinylchloridu na 100 hmotnostných dielov vyššie definovaného monoméru, pričom emulzný systém je vytvorený z 1,0 až 9,2 hmotnostných dielov iónového alebo neiónového emulgátora, 445 až 1 500 hmotnostných dielov vody, za prítomnosti, v prípade vodorozpustných monomérov, vodonerozpustnej organickej fázy, ako napríklad benzénu, alebo ethylacetátu v množstve 440 až 540 hmotnostných dielov a reakcia je aktivovaná 0,33 až 2,48 hmotnostnými dielmi heptahydrátu síranu železnateho a 0,6 až 3,8 hmotnostnými dielmi dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, resp. 0,26 až 0,88 hmotnostnými dielmi trietylén-tetramínu.