

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232123

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 291/18

(22) Prihlášené 14 04 83
(21) (PV 2680-83)

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY, BARTUŠ JÁN ing.,
OPATOVCE nad Nitrou, BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob iniciácie očkovania

1

Iniciácia očkovania olefinicky nenasytým monomérom alebo zmesou monomérov (vinylchlorid, akrylonitril, styrén, metylmetakrylát) má syntetický alebo prírodný makromolekulový substrát vystavený pred očkovaním pôsobeniu žiarenia, za prítomnosti kyslíka alebo len pôsobeniu kyslíka a zvlášť oligomérov kyslíka (O_3), pričom komponentmi iniciačného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna dusíkatá alebo aspoň jedna organická redukujúca zlúčenina. Dusíkatú zlúčeninu tvorí organická zlúčenina (diamíny až polyamíny) alebo amoniak, resp. hydroxid amónny. K organickým redukujúcim látkam patria aldehydokyseliny, ketokyseliny, ketoalkoholy, aldehydoalkoholy, zvlášť redukujúce cukry (glukóza, fruktóza, galaktóza), kyselina askorbová, tokoferol ap.

Spôsob iniciácie sa uskutočňuje spravidla za prítomnosti pomocných látok (regulátory mol. hmotnosti, voda, rozpúšťadlá, povrchovo aktívne látky).

2

Vynález sa týka spôsobu iniciácie očkovania olefinicky nenasýteného monoméru alebo zmesi monomérov na makromolekulárny substrát za spolupôsobenia technicky ľahko dostupných komponentov na báze organických zlúčenín.

Je známe, že očkovanie monomérmi tuhých makromolekulových zlúčenín možno uskutočňovať v disperziách vo vhodnom rozpúšťadle, prípadne v samotnom očkujúcom monomére za prítomnosti peroxidických iniciátorov. Tak napríklad, vinylchlorid možno očkovať na polyetylén zahriatím zmesi polyetylénu a monoméru na teplotu 95 °C [franc. pat. 1 445 350] alebo po rozpustení v benzéne a za spolupôsobenia benzoylperoxidu ako iniciátora (V. Brit. patent číslo 814 393). Podobne možno očkovať vinylchloridom polyetylén rozpustený v monomére pri teplote 80 °C [belgický pat. 657 762], ako aj vinylchlorid na kopolymér etylén-vinylacetát [Macho V. a kol.: Chem. prům. 27, 131 (1977); čs. aut. osvedčenie 169 972; 174 542]. Nedostatkom je však potreba previesť do roztoku očkovaný substrát a nie príliš vysoký stupeň očkovania.

Očkovanie monomérov na polyméry použitím termomechanického pôsobenia sa využíva iba zriedka. Týmto spôsobom vyvolané reakcie očkovania sa dajú pomerne ľahko uskutočniť, vedú však skôr k vzniku „modifikovaných“ (hybridných) kopolymérov. Takto možno v extrúdzi kontinuálne očkovať zmes kyseliny akrylovej a butylakrylátu na polyetylén (belgický pat. číslo 864 187), pričom počet iniciačných centier možno zvýšiť ešte použitím peroxidického iniciátora, ako je to v prípade očkovania vinylacetátu na polyetylén (rumunský pat. 70 243). Výťažky očkovania nie sú však vysoké. V technickej praxi sa využívajú radiačné metódy, ale prevažne len na modifikáciu povrchových vlastností, napríklad vlákien a fólií [Polikarpov a i.: Vysokomol. sojed. B21, 916 (1979); Kurilenko a i.: Vysokomol. sojed. A22, 1107 (1980); Lodesová a i.: Radiochem. Radioanal. Lett. 32, 327 (1978)], čím sa zvýši ich vyfarbiteľnosť, hydrofilnosť ap. Takéto očkovanie si však vyžaduje viac energie a účinnosť v relácii so spotrebou energie je pomerne nízka.

Použitie redox-systému na iniciáciu homopolymerizácie a kopolymerizácie je tiež známe [Vanderberg a i.: Ind. Eng. Chem. 40, 932 (1948); USA pat. 4 261 870; 4 269 960; NSR pat. 2 929 485], ale chýbajú výsledky aplikácie na očkovanie, resp. štiepenie polymérov. V tomto smere sa však významný pokrok dosiahol použitím anorganicko-organického redox-systému na iniciáciu očkovania polypropylénu i ďalších polymérov monomérmi pri teplotách do 30 °C [Citovický P., Mikulášová D., Chrástová V.: Europ. Polym. J. 12, 627 (1976); Citovický a kol.: Chem. zvesti 36, 231 (1982); Coll. Czech. Chem. Comm. 45, 2319 (1980)]. Nevýhodou je však použitie solí kovov prechodného mocnenstva

vo vysokých koncentráciách, ktoré sa ťažko z produktov odstraňujú a znižujú ich stabilitu. Tento nedostatok síce rieši sčasti použitie polyetylenamínov, ako aktivátorov rozpadu polymérnych hydroperoxidov [Natta a i.: J. Polym. Sci. 34, 685 (1959)], ale sa dosahujú len nízke konverzie. Tieto a ďalšie technické problémy však rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob iniciácie očkovania olefinicky nenasýteným monomérom alebo zmesou monomérov na makromolekulárny substrát vystavený pred očkovaním pôsobeniu žiarenia a/alebo kyslíka a/alebo oligomérov kyslíka spravidla za prítomnosti pomocných látok uskutočňuje tak, že komponentmi iniciačného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna dusíkatá látka spomedzi zlúčenín: amóniak, hydroxid amónny, hydrouhličitán amónny, alifatické diamíny až polyamíny, hexametyléntetramín, cyklické amíny, heterocyklické dusíkaté zlúčeniny, alkoholamíny, zmesi alkoholamínov v množstve 0,1 až 35 % hmot., počítané na očkovací monomér alebo monoméry a/alebo aspoň jedna organická redukujúca látka spomedzi zlúčenín: redukujúce cukry, dienoly, aldehydoalkoholy, alifatické aldehydy, hydroxykyseliny a prípadne ako pomocná látka aspoň jedna zlúčenina medi v množstve $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot.

Výhodou spôsobu iniciácie očkovania podľa tohto vynálezu je široká surovínová a technická dostupnosť organických komponentov iniciačného systému, jeho vysoká očkovacia a pritom nízka homopolymerizačná účinnosť. Ďalej jednoduchosť uskutočnenia spôsobu v akomkoľvek meradle, ľahké odstránenie zvyškov iniciačného systému zo surových produktov očkovania a tým aj vysoká stabilita získaných produktov a finálnych výrobkov na ich báze.

V neposlednom rade, možnosť uskutočňovať proces očkovania v širokom rozsahu teplôt a na bežných polymerizačných zariadeniach.

Iniciácia očkovania podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje pri teplotách 0 až 200 °C v bloku, v roztoku, v suspenzii alebo v emulzii, dokonca i v tavenine, kontinuálne, polokontinuálne alebo pretržite. Prítom olefinicky nenasýteným monomérom alebo zmesou monomérov sú všeobecne známe vinylové (vinylchlorid, vinylidénchlorid, styrén, akrylonitril, vinylacetát ap.), akrylové (alkylakryláty, akrylamid a i.), metakrylové a ďalšie monoméry a komonoméry, vrátane olefinov a diénov.

Očkovaný makromolekulový substrát tvorí syntetický homopolymér, kopolymér, produkty polyadície a kondenzácie, ako aj prírodné polyméry, ako je škrob, celulóza a jej deriváty, mleté drevo, prírodné vlákno ap.

Na celý očkovaný makromolekulový sub-

strát alebo jeho časť sa pred očkovaním pôsobí žiarením, hlavne žiarením gama-lúčmi, ultrafialovými lúčmi, nízkoteplotnou plazmou ap., za prítomnosti vzduchu alebo kyslíka, resp. kyslíkobsahujúcim plynom, zvlášť s atómovým kyslíkom a najmä jeho oligomérmi (O_2 , O_3 , O_4 atď.). Z technicko-ekonomického hľadiska k najvhodnejšiemu spôsobom patrí ozónizácia substrátu vzduchom obsahujúcim ozón.

K dusíkatým látkam podľa tohto vynálezu patria: organické dusíkaté látky, ako etyléndiamín, dietyléntriámín a ďalšie alifatické diamíny až polyamíny, cyklické amíny, ako cyklohexylamín, ďalej heterocyklické dusíkaté zlúčeniny, ako pyridín a alkylpyridíny, alkoholamíny, azíny ap. Sem patrí aj amoniak ako taký, ale aj vo forme vodného roztoku, teda hydroxid amónny a uhlíčitán i hydrouhlíčitán amónny.

K organickým redukujúcim zložkám patria organické dienoly (kyselina askorbová, kyselina dihydroxymaleinová ap.), ďalej aldehydoalkoholy, aldehydokyseliny, zvlášť redukujúce cukry, glykolaldehyd, alifatické aldehydy, viacsýtné organické hydroxykyseliny ap.

Do tejto skupiny redukujúcich látok patrí aj hydrazín a jeho deriváty, najmä však produkty jeho adície s vodou a kyselinami, ako aj organické polyamíny.

Dusíkatou alebo redukujúcou látkou môže byť dokonca očkujúci monomér alebo komonomér.

K pomocným látkam patria, okrem zlúčenín medi v množstve $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot., počítané na monomér, rozpúšťadlá, voda, regulátory molekulovej hmotnosti, regulátory pH, povrchovoaktívne látky, hlavne emulgátory, dispergátory, ďalej farbivá, pigmenty, plnidlá ap.

Ďalšie podrobnosti spôsobu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov, ktoré však spôsob podľa tohto vynálezu neobmedzujú.

Príklad 1

Do hrubostennej sklenenej skúmavky o objeme $0,125 \text{ dm}^3$ vložennej do puzdra z nehrdzavejúcej ocele s mosadzným uzáverom

sa dávkuje po 50 g destilovanej vody, 0,25 g emulgátora na báze sódnej soli alkylsulfónových kyselín (Mersolat H) vo forme vodného roztoku o koncentrácii 1 % hmot., ďalej 10,0 g oxidovaného práškoveho polyetylénu o tavnom indexe 7 g/10 min. a hustote $919 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (typu RA-7-23/P3) s obsahom peroxidických skupín $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$ polyetylénu; k tomu 0,3 g glukózy ako redukčného činidla a 1,0 g hydroxidu amónneho o konc. 26 % hmot. (t. j. 0,26 g NH_3). Po 3 min. prefúkání dusíkom sa nadávkuje 20,0 g vinylchloridu. Skúmavka sa vloží do otočného rámu, nachádzajúceho sa vo vodnom kúpeli, vytemperovanom na teplotu $50 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Rýchlosť otáčania je 35 min^{-1} . Po 20 h polymerizácie sa skúmavka schladí v studenej vode, nespolymerizovaný vinylchlorid sa odplyní a reakčný produkt sa preniesie na filtračný kelímok, kde sa premyje destilovanou vodou. Získaný surový produkt napriek prítomnosti i homopolyméru prakticky nepozostáva v emulzii. Odfiltrovaná voda je takmer čistá, napriek použitiu emulgátora, získaný surový produkt je vzhľadovo podobný polyméru pripravenému typickou suspenznou polymerizáciou alebo kopolymerizáciou. Konverzia vinylchloridu sa vypočítava po vysušení produktu v sušiarňi pri teplote 60°C a dosahuje 76,7 %. Na zistenie výťažku očkovania, resp. podielu naočkovaného vinylchloridu z celkového spolymerizovaného množstva sa robí extrakcia v cyklohexanóne počas 30 h pri laboratórnej teplote. Získaný výťažok očkovania dosahuje 74,4 %. Za neprítomnosti glukózy ako redukčného činidla je konverzia vinylchloridu po 15 h polymerizácie 0,5 % a ak sa nepoužije ani amoniak, resp. hydroxid amónny, konverzia je iba 0,1 %.

Príklady 2 až 14

Postupom podľa príkladu 1 sa uskutoční očkovanie vinylchloridu na oxidovaný práškový polyetylén za inak podobných podmienok, ale s použitím iných redukčných činidiel. Získané výsledky sú prehľadne zhrnuté v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Príklad	Redukčné činidlo	Množstvo stabilizátora (g)	Doba polymerizácie (h)	Konverzia vinylchloridu (%)	Výťažok očkovania (%)
2	kyselina askorbová	0,25	20	78,0	65,4
3	galaktóza	0,25	20	78,5	70,5
4	kyselina citrónová	0,25	17	20,8	41,8
5	fruktóza	0,25	20	74,0	59,7
6	kyselina dihydroxymaleinová	0,25	20	66,4	66,9
7	tokoferol	0,25	22	39,4	88,0
8	dietyléntriamín	0,25	17	78,8	51,6
9	trietyléntetramín	0,25	20	48,2	40,7
10	hexametyléntetramín	0,25	20	18,6	55,7
11	hydrazínsulfát	0,25	17	20,1	50,8
12	hydrazínhydrát	0,25	20	19,6	55,0
13	benzoín	0,25	20	25,1	74,7
14	acetaldehyd	0,25	22	21,9	67,8

Príklady 15 až 18

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale namiesto polyetylénu sa ako makromolekulárne substráty použijú ozónizované syntetické polyméry a kopolyméry vo forme

práškov. V tabuľke 2 sú uvedené jednak druhy makromolekulových substrátov, ako aj obsah peroxidických skupín v nich, dosiahnutá konverzia vinylchloridu a výťažok naočkovanieho vinylchloridu z celkove konvertovaného.

Tabuľka 2

Príklad	Makromolekulový substrát	Obsah peroxidických skupín v substráte .10 ³ (mol . kg ⁻¹)	Konverzia vinylchloridu (%)	Výťažok očkovania (%)
15	suspenzný polyvinylchlorid o K 70	35,2	89,9	74,3
16	polypropylén	16,2	29,3	75,7
17	suspenzný kopolymér vinylchlorid-propylén o K hodnote 58 a obsah zakopolymerizovaného propylénu 3,6 % hmot.	53,8	87,9	74,0
18	suspenzný kopolymér vinylchlorid-vinylacetát s obsahom 15 % zakopolymerizovaného vinylacetátu	25,7	13,8	77,2

Príklad 19

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale oxidovaný polyetylén sa očkuje vinylchloridom s použitím iných dusíkatých báz než amoniaku alebo hydroxidu amónneho. Tak použitím 1 g etyléndiamínu počas 20 h sa dosiahne konverzia vinylchloridu 92,6 % a výťažok očkovania 84,5 %. S pyridínom (1 gram) sa dosiahne za podobných podmienok konverzia vinylchloridu 11,8 % a výťažok očkovania 61,8 %.

Príklad 20

Sleduje sa vplyv množstva amoniaku na očkovanie ozónizovaného polyetylénu (10 g), pri použití kyseliny askorbovej ako redukčného činidla (0,3 g) v emulzii vytvorenej z 50 g vodného roztoku Mersolatu H o konc. 0,5 % hmot. a 20 g vinylchloridu. Po 4 h kopolymerizácie, resp. očkovania sa dosiahnu v závislosti od množstva amoniaku výsledky zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Množstvo pridaného NH ₃ (ako 100%-ný) (g)	0	0,0013	0,078	0,26
pH vodnej fázy	7,4	10,8	11,3	11,5
Konverzia vinylchloridu (%)	7,5	5,8	19,1	24,2
Výťažok očkovania (%)	23,2	22,4	64,5	66,0

Príklad 21

Postupuje sa podobne ako v príklade 21, ale množstvo použitého amoniaku je 1,3 g a doba polymerizácie, resp. očkovania je 20 h. Vodná fáza má pH 11,8; dosahuje sa konverzia vinylchloridu 78,4 % a výťažok očkovania 72,2.

Z uvedeného je zrejмый kladný vplyv zvýšeného množstva amoniaku, resp. hydroxidu amónneho na konverziu, ako aj výťažok očkovania.

Príklad 22

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale zloženie násady je odlišné, resp. uskutocňuje sa suspenzná polymerizácia a očkovanie. Miesto emulgátorov sa aplikujú aj typické dispergátory. Použitím metylhydroxypropylcelulózy (Metocel 50 F) v množstve 0,5 g/10 g naoxidovaného polyetylenu, 0,3 g kyseliny askorbovej, 0,26 g amoniaku (ako 100 %-ný), 50 g vody a 20 g vinylchloridu sa pri teplote 50 °C počas 20 h dosiahne konverzia vinylchloridu 67,7 % a výťažok očkovania 48,2 %.

Použitím 0,25 g produktu polyadície cetylalkoholu s 20 mólmí etylénoxidu miesto metylhydroxypropylcelulózy sa za podobných podmienok dosiahne konverzia 33,9 % a výťažok očkovania 54,9 %.

Zasa použitím 0,25 g produktu polyadície laurylalkoholu so 4 mólmí etylénoxidu sa dosiahne konverzia 23,3 % a výťažok očkovania 44,6 %.

Príklad 23

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale na oxidovaný polyetylén sa očkuje miesto vinylchloridu styren. Použité množstvo emulgátora je 0,1 g, hmotnosť naozonizovaného polyetylenu 5,0 g a styrenu 5,0 g. Množstvo glukózy 0,3 g a amoniaku je (prepočítané na 100 %) 0,26 g. Po 17 h polymerizácie pri teplote 50 °C sa izoluje tuhá fáza odsátím na sklenenom filtračnom kelímku. V získanom produkte je 33,9 % skonvertovaného styrenu. Extrakciou v benzéne sa zisťuje 59,0 % zo skonvertovaného styrenu naviazaného na polyetylén.

Príklad 24

Použitý iniciačný systém umožňuje tiež

očkovanie metylmetakrylátu na peroxidizované polyméry. Podľa príkladu 1 sa do sklenenej skúmavky dávkuje 0,1 g emulgátora, 10,0 g oxidovaného suspenzného polyvinylchloridu o K hodnote 70 (Sloviny S-701), pričom obsah peroxidických skupín je $15,0 \cdot 10^{-3}$ mol.kg⁻¹ polyvinylchloridu. Ďalej 10,0 g metylmetakrylátu; glukóza a amoniak, resp. hydroxid amónny ako v príklade 1. Po 17 h polymerizácii sa izoluje tuhá fáza s obsahom 38,4 % skonvertovaného metylmetakrylátu. Extrakciou v benzéne sa zistí, že 91,9 % zo skonvertovaného metylmetakrylátu je naviazané na polyvinylchlorid.

Príklad 25

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale miesto polyetylénového substrátu, pripraveného ozónizáciou sa použije polymér pripravený ožiarovaním polyetylénového prášku γ -lúčami za prítomnosti vzduchu. Takto pripravený práškový polyetylén má obsah peroxidických skupín $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol.kg⁻¹. Jeho použitím podobne ako v príklade 1 sa dosiahne za 20 h konverzia vinylchloridu 16,2 % a výťažok očkovania 88,9 percenta.

Príklad 26

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale miesto samotného vinylchloridu sa použije zmes pozostávajúca z 10 g vinylidénchloridu a 10 g vinylchloridu, ďalej 10 g ozónizovaného polyetylenu, 50 g vody, 0,26 gramov amoniaku, 0,3 g kyseliny askorbovej a 0,25 g Merzolatú. Pri teplote očkovania $50 \pm 0,5$ °C počas 20 h sa dosiahne konverzia zmesi monomérov 91,0 % a z tohto množstva sa naviaže na polyetylén 71,3 %.

Príklad 27

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale miesto sklenenej skúmavky s kovovým puzdrom, opatrenej mosadzným uzáverom sa použije kveta z nehrdzavejúcej ocele o objeme 300 cm³. Vsádku tvorí 10 g ozónizovaného polyetylenu (typ RA 7-23), 100 g vodného roztoku Mersolat H o konc. 0,2 % hmot. Ďalej 0,6 g glukózy a 0,52 g amoniaku (ako 100 %-ný) vo forme vodného roztoku o konc. 33 % hmot. a prípadne prísad hydratovaného síranu meďnatého. Po uzavretí a odstránení vzduchu sa nadávkuje

20 g vinylchloridu a polymerizuje počas 20 hodín pri teplote $50 \pm 0,1$ °C. Dosiahnuté výsledky konverzie vinylchloridu a výťaž-

ku očkovania polyetylénu vinylchloridom sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Množstvo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [g]	Konverzia vinylchloridu [%]	Výťažok očkovania [%]
0,0000	11,1	18,5
0,0005	32,2	53,8
0,0051	57,6	67,2
0,0163	74,5	66,9

Príklady 28 až 33

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým

rozdielom, že sa použijú iné dusíkaté látky alebo organické redukujúce činidlá. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Príklad	Dusíkatá látka		Organická redukujúca zlučenina		Konverzia vinylchloridu [%]	Výťažok očkovania [%]
	druh	množstvo [g]	druh	množstvo [g]		
28	uhličita amónny	0,5	glukóza	0,3	76,0	69,2
29	hydroxid amónny	0,3	kyselina vínna	0,3	78,2	70,1
30	cyklohexylamín + amoniak	0,3 0,2	galaktóza	0,3	72,5	68,5
31	hydrouhličitan amónny	0,4	fruktóza	0,4	77,3	65,8
32	monoetanolamín	0,4	glukóza	0,3	57,3	62,3
33	zmes dietanolamínu s butanolamínom	0,5	glukóza	0,5	59,8	67,9

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob iniciácie očkovania olefinicky nenasýteným monomérom alebo zmesou monomérov na makromolekulárny substrát vytavený pred očkovaním pôsobeniu žiarenia a/alebo kyslíka a/alebo oligomérov kyslíka spravidla za prítomnosti pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že komponentmi iniciáčného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna dusíkatá látka spomedzi zlúčenín: amoniak, hydroxid amónny, hydrouhličitan amónny, alifatické diamíny až polyamíny, hexametyléntetramín, cyklické amíny, heterocyklické dusíkaté zlúčeniny, alkoholamíny, zmesi alkoholamínov v množstve

0,1 až 35 % hmot., počítané na očkovací monomér alebo monoméry a/alebo aspoň jedna organická redukujúca látka spomedzi zlúčenín: redukujúce cukry, dienoly, aldehydoalkoholy, alifatické aldehydy, hydroxykyseliny a prípadne ako pomocná látka aspoň jedna zlúčenina medi v množstve $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot.

2. Spôsob iniciácie podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že organickou redukujúcou látkou je diénol, s výhodou kyselina askorbová, kyselina dihydroxymaleinová a/alebo hydroxykyselina, s výhodou kyselina citrónová a kyselina vínna.