



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220377
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 25 09 80
(21) (PV 6468-80)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 11 85

[51] Int. Cl.³
G 01 N 33/44
C 08 F 14/06

(75)
Autor vynálezu

MRÁZEK ZDENĚK ing., KOLÍNSKÝ MILOSLAV dr. ing., CSc.,
JUNGWIRT ARNOŠT ing. CSc., PRAHA

(54) **Způsob kontinuálního sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů**

1

2

Vynález se týká způsobu sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů během jediného pokusu nezávisle na dosaženém stupni konverze a poskytuje informace o celém kinetickém průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů.

Podle vynálezu se v průběhu polymerizace monomeru nebo kopolymerizace monomerů odebírá v časově definovaném intervalu reprezentativní vzorek homogenní nebo heterogenní reakční směsi, načež se polymer a další složky reakčního systému separují od nezreagovaných monomerů, které se kvantitativně převedou do plynového chromatografu a stanoví se jejich množství.

Zařízení k provádění tohoto způsobu sestává z polymeračního reaktoru, do něhož je zaveden vzorkovací ventil, do kterého ústí přívod nosného plynu a vývod nosného plynu, který je připojen k tepelnému desorbéru nezreagovaných monomerů, který je přes přefazovací ventil cesty nosného plynu a druhý odporový člen spojen s dělicí kolonou plynového chromatografu. V trase nosného plynu je před vzorkovacím ventilem umístěn první odporový člen a ventil pomocného tlakového nosného plynu.

Vynález se týká způsobu sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů během jediného pokusu nezávisle na dosaženém stupni konverze a poskytuje informace o celém kinetickém průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů.

Kinetika polymerizačních reakcí v daných podmínkách je určena hodnotami reakčních rychlostí reagujících monomerů. Reakce probíhající v jedné fázi se nazývají homogenními, je-li vznikající polymer nerozpustný v monomeru nebo vylučuje-li se z roztoku ap., jde o heterogenní systémy. Měření reakčních rychlostí, popřípadě stanovení konverzních křivek monomerů je stále aktuálním problémem, neboť získané údaje umožňují ovlivňovat průběh sledovaných reakcí, a to jak v laboratorním, tak v provozním měřítku.

Reakční rychlost je definována úbytkem počtu molů monomerů za jednotku času, respektive přírůstkem počtu molů vznikajícího polymeru. K postižení koncentračních změn v reakční směsi se používá v polymerní chemii řada metod, které podle charakteru probíhající reakcí sledují některou fyzikální nebo chemickou změnu reakčního systému, která je funkcí konverze.

Mezi tyto metody patří například dilatometrie, gravimetrie, kalorimetrie, viskosimetrie, refraktometrie, spektrometrie, měření dielektrické konstanty, měření elektrického odporu. Používání fyzikálních metod oproti chemickým je pro získávání potřebných dat výhodnější, protože do reakčního systému nezasahují a reakce nemusí být přerušována.

Při studiu heterogenní polymerizace, které je experimentálně náročnější, bývají nejčastěji aplikovány dilatometrie a gravimetrie. Dilatometrie je vhodná zejména pro studium blokové polymerizace do nízkých konverzí, popřípadě polymerizace roztokové. Gravimetrie bývá užívána u všech typů polymerizací v celém rozsahu konečných konverzí. Zejména sledování průběhu heterogenní suspenzní a emulzní polymerizace, respektive stanovení příslušných konverzních křivek bylo dosud téměř výhradně omezeno na použití gravimetrického stanovení vzniklého polymeru. Pro konstrukci konverzní křivky je nutno pro každý bod provést jednu polymerizaci a izolovat vyloučený polymer, což je časově značně náročné. Další nevýhodou této jinak univerzální metody lze spatřovat v tom, že jednotlivě prováděné polymerizace se mohou od sebe lišit, například nedodržení přesně stejných reakčních podmínek, což má nepříznivý vliv na reprodukovatelnost experimentálních výsledků. Aplikace gravimetrické metody kopolymerizačních reakcí, stejně tak jako dříve citovaných metod, poskytuje pouze hodnoty sumárních reakčních rychlostí, respektive sumární konverzní křivky všech zúčastněných monomerů, zatímco u způsobu podle vynále-

zu je možno získat kinetická data pro každý při kopolymerizaci zúčastněný monomer samostatně.

Způsob sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů, který je předmětem vynálezu, má proti dříve citovaným metodám dále uvedené výhody. Požadovaná kinetická data lze pro definované reakční podmínky získat z jediného experimentu, nezávisle na dosaženém stupni konverze. Lze určit nejen konverzní křivky sumární, ale i jednotlivých monomerů, jejich počáteční reakční rychlosti i rychlost v kterémkoliv reakčním čase. Dále je možno stanovit kopolymerizační parametry příslušných komonomerů snadněji než klasickým způsobem. Přesnost stanovení stupně konverze, popřípadě reakční rychlosti, je srovnatelná v rámci experimentálních chyb s ostatními dosud používanými metodami. Pohybuje se v rozmezí 2 — 5 %.

Kromě shora uvedených možností použití má způsob podle vynálezu ještě další uplatnění. Lze ho využít například k testování účinnosti různých iniciačních systémů a vyšetřování vlivu reakčních podmínek i pomocných látek na reakční průběh polymerizace a kopolymerizace široké škály monomerů.

Předmětem vynálezu je způsob kontinuálního sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů, který spočívá v tom, že se v průběhu polymerizace monomeru nebo kopolymerizace monomerů odebírá v časově definovaném intervalu reprezentativní vzorek homogenní nebo heterogenní reakční směsi, načež se polymer a další složky reakčního systému separují od nezreagovaných monomerů, které se kvantitativně převedou do plynového chromatografu a stanoví se jejich množství.

Zařízení k provádění uvedeného způsobu podle vynálezu sestává z polymeračního reaktoru, do něhož je zaveden vzorkovací ventil, do kterého ústí přívod nosného plynu a vývod nosného plynu, který je připojen k tepelnému desorbéru nezreagovaných monomerů, který je přes přeřazovací ventil cesty nosného plynu a druhý odporový člen spojen s dělicí kolonou plynového chromatografu. V trase nosného plynu před vzorkovacím ventilem je umístěn první odporový člen a ventil pomocného tlakového nosného plynu.

Parní prostor polymerizačního reaktoru může být s výhodou spojen přes škrťací ventily a uzavírací ventil se šesticestným vzorkovacím ventilem, ke kterému je připojen vodní uzávěr, což umožňuje průběžně sledovat složení plynné fáze reakční soustavy. Ze složení plynné fáze a z tlakových poměrů v reaktoru je možno v některých případech rovněž získat doplňující údaje o kinetice kopolymerizace.

Tepelný desorbér nezreagovaných monomerů je výhodně spojen přes vzdušný chladíč se separátorem. Toto uspořádání umožňuje separaci kondenzujících složek reakční

směsi od zplyněných monomerů před vlastním chromatografickým dělením.

V dalším je vynález blíže objasněn na výkresech, kde značí

obr. 1 schéma celkového uspořádání pro kontinuální sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů,
obr. 2 reakční průběh homopolymerizace vinylchloridu,

obr. 3 reakční průběh kopolymerizace vinylchloridu s propenem pro 10,4 % hmot. propenu ve výchozí monomerní směsi,

obr. 4 reakční průběh kopolymerizace vinylchloridu s propenem pro 24,3 % hmot. propenu ve výchozí monomerní směsi,

obr. 5 reakční průběh kopolymerizace vinylchloridu s 1-butenem pro 5,4 % hmot. 1-butenem ve výchozí monomerní směsi,

obr. 6 reakční průběh kopolymerizace vinylchloridu s 1-pentenem pro 15,2 % hmot. 1-pentenu ve výchozí monomerní směsi, a dále na příkladech.

U zařízení podle vynálezu (obr. 1) je převod 1 nosného plynu do plynového chromatografu, jehož vnitřní prostor je schematicky znázorněn čárkovaným obdélníkem, spojen se šesticestným vzorkovacím ventilem 2, který je dále spojen s přeřazovacím ventilem 3, s výhodou čtyřcestným, a přes první odporový člen 4 s odbočkou 5, ke které je připojen ventil 6 pomocného tlakového nosného plynu. Výstup z odbočky 5 je spojen se vzorkovacím ventilem 7. Vzorkovací část vzorkovacího ventilu 7 je zasunuta přímo do polymeračního reaktoru 8, opatřeného temperačním pláštěm 9 a míchadlem 10. Vzorkovací ventil 7, stejně tak jako šesticestný vzorkovací ventil 2 a přeřazovací ventil 3, je s výhodou ovládán pneumaticky. Výstup nosného plynu ze vzorkovacího ventilu 7 je zaveden do tepelného desorbéru 11 nezreagovaných monomerů, který je spojen přes vzdušný chladič 12 se separátorem 13. Separátor 13 je spojen s přeřazovacím ventilem 3, který je přes druhý odporový člen 14 spojen s dělicí kolonou 15 plynového chromatografu, která je spojena s detektorem 16. Parní prostor polymeračního reaktoru 8 je spojen přes škrticí ventily 17, 18 se solenoidovým ventilem 19, jehož výstup je spojen se šesticestným vzorkovacím ventilem 2. K šesticestnému vzorkovacímu ventilu 2 je připojen vodní uzávěr 20.

Polymerační reaktor 8 je vybaven měřicím a registrací tlaku 21 a teploty 22 i automatickým termostatováním 23.

Popis funkce zařízení

Do polymeračního reaktoru 8 se nadávkuje jednotlivé složky reakční směsi podle zvoleného pracovního předpisu a obsah polymerizačního reaktoru 8 se vytemperuje na předepsanou pracovní teplotu. Od tohoto okamžiku je uveden v činnost plynový chromatograf, který prostřednictvím mikroprocesoru ovládá a řídí všechny nezbytné operace ve zvoleném programu — včetně vzorkovacího ventilu 7.

Vzorek reakční směsi objemu například 50 μ l se odebírá válcovou štěrbínou v pístu vzorkovacího ventilu 7, který je ve vzorkovací poloze zasunut přímo v reaktoru 8. Po přemístění pístu do trasy nosného plynu chromatografu je vzorek ze štěrbiny tlakovým rázem přídavného nosného plynu, vedeného přes ventil 6, kvantitativně převeden do vyhřívaného tepelného desorbéru 11. Zde nastane zplynění a rychlá desorpce jednoho nebo více monomerů z polymeru nebo kopolymeru a popřípadě odpaření kondenzujících složek reakční směsi. Tyto složky kondenzují ve vzdušném chladiči 12 a hromadí se v separátoru 13. Plynné monomery jsou nosným plynem přeneseny přes přeřazovací ventil 3 na dělicí kolonu 15 plynového chromatografu. Aby bylo zabráněno přenosu tlakového rázu do obvodu nosného plynu, je nosný plyn k vzorkovacímu ventilu 7 s výhodou přiváděn přes první odporový člen 4 a stejný druhý odporový člen 14 je zařazen do trasy nosného plynu i před dělicí kolonu 15. Navržené experimentální uspořádání umožňuje prostřednictvím synchronizované činnosti uzavíracího ventilu 19, šesticestného vzorkovacího ventilu 2 a přeřazovacího ventilu 3 analyzovat i konstantní objem vzorku odebraného z plynného prostoru polymerizačního reaktoru 8.

V popsaném experimentálním komplexu může být výhodně aplikován komerční plynový chromatograf, který umožňuje programově řídit vlastní plynově chromatografickou operaci a ovládat periferní jednotky ve zvoleném časovém programu, jak je popsáno shora.

Dále je pro názornost v tabulkách I a II uveden jeden z možných programů pro kontinuální sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů. Přitom v tabulce I je uveden program pro vlastní chromatografickou analýzu, cyklicky opakovanou, a v tabulce II časový program pro automatické vzorkování plynné fáze a heterogenní reakční směsi v každém cyklu.

Tab. I

Program chromatografické analýzy			
Symbol	Řízená veličina Význam symbolu	Zadaná hodnota	Skutečná (měřená) hodnota
TEMP I	teplota v noci	50 (°C)	50 (°C)
TIME I	doba izotermní analýzy	60,0 (min)	
RATE	lineární vzrůst teploty po ukončení TIME I	0,01 (°C/min)	
TEMP II	teplota na 2. izotermní hladině	51 (°C)	
TIME II	doba 2. izotermní analýzy	0,0 (min)	
TNJ TEMP	teplota vstřikovací komory	150 (°C)	150 (°C)
FID TEMP	teplota tělesa detektoru FID	150 (°C)	150 (°C)
TCD TEMP	teplota tělesa detektoru TCD	0 (°C)	23 (°C)
AUX TEMP	teplota elektricky vytápěného bloku v periférii GC	0 (°C)	25 (°C)
OVEN MAX	maximálně přípustná teplota v peci	55 (°C)	
CHT SPD	rychlost posuvu papíru	0,20 (cm/min)	
ATT 2	zeslabení signálu detektoru	15 (zeslabení 32 768krát)	
FID SINGL	volba a způsob zapojení detektorů FID	A	
SLP SENS	způsob integrace ploch píků	10,00	
AREA REJ	způsob integrace píků	1	
FLOW A	průtok nosného plynu v trase A		30 (cm ³ /min)
ROW B	průtok nosného plynu (v trase B)		0 (cm ³ /min)
OPTN	povel pro cyklické opako- vání zadaného programu po programovaném ukonče- ní analýzy a výtisku hodnot	17	

Tab. II

Časový program pro automatické vzorkování plynné fáze a heterogenní reakční směsi

čas od počátku programu (min)	Symbol	Povel Význam symbolu
0,1	VLV/EXT 1	dávkovací poloha ventilu (7)
0,2	VLV/EXT 4	otevření ventilu (6)
0,3	VLV/EXT — 4	zavření ventilu (6)
0,4	VLV/EXT 2	ventil (3) propojen s ventilem (7)
21,0	VLV/EXT 5	otevření ventilu (19)
21,0	VLV/EXT — 2	zrušeno propojení ventilu (3) s ventilem (7)
22,0	VLV/EXT — 5	zavření ventilu (19)
22,0	VLV/EXT 0	smyčka ventilu (2) zařazena do trasy nosného plynu
30,0	VLV/EXT — 0	smyčka ventilu (2) zařazena zpět do cesty vzorkování plynné fáze
30,6	VLV/EXT — 1	vzorkovací poloha ventilu (7)
31,0	VLV/EXT 1	dávkovací poloha ventilu (7)
31,1	VLV/EXT 4	otevření ventilu (6)
31,2	VLV/EXT — 4	zavření ventilu (6)
31,3	VLV/EXT 2	ventil (3) propojen s ventilem (7)
59,0	STOP	programované ukončení analýzy, pokyn pro výpis hodnot a START další analýzy

Příklad 1

Simulované polymerizace

Na tzv. simulovaných polymerizacích byla ověřována reprodukovatelnost odběru vzorků, zejména heterogenní kapalně fáze z hlediska odebraného množství i složení především v podmínkách suspenzní polymerizace vinylchloridu.

Do reaktoru objemu 1 dm³ bylo nadávko-

váno 8,75 g roztoku hydroxypropylmethylcelulózy (3,8% roztok), 515 g destilované vody a 216 g vinylchloridu bez iniciátorů. Heterogenní kapalná i rovnovážná plynná fáze byla vzorkována z reaktoru temperovaného na teplotu 55 °C při různých otáčkách míchadla.

Výsledky odezvy detektoru na vzorkované množství v plochách jednotlivých píků (AREA) jsou shrnuty v tab. III.

Tab. III

Ověření reprodukovatelnosti odběru při vzorkování plynné a heterogenní kapalně fáze

Odběr č.	Počet otáček (min ⁻¹)	Plynná fáze (AREA) · 10 ⁵	Kapalná fáze (AREA) · 10 ⁶
1	300	3859	3173
2	300	3860	3175
3	300	3803	3201
4	300	3848	3285
5	300	3858	3181
		průměr 3846	průměr 3203
6	600	3865	3222
7	600	3862	3246
8	600	3879	3255
9	600	3879	3221
10	600	3857	3202
		průměr 3868	průměr 3229

Maximální relativní chyba v odběru vzorků z plynné a heterogenní kapalně fáze nepřevyšuje 1 %.

Příklad 2

Homopolymerizace vinylchloridu

Do reaktoru objemu 1 dm³ bylo nadávkováno 8,75 g roztoku hydroxypropylmethylcelulózy (3,8% roztok), 515 g destilované vody a 0,20035 g dicetylperoxydikarbonátu. Po inertizaci reaktoru bylo přidáno 216 g vinylchloridu.

Polymerizace probíhala po dobu 8 hodin při 55 ± 0,1 °C; otáčky míchadla byly nastaveny na 500 min⁻¹. Vzorkování heterogenní reakční směsi bylo prováděno automaticky v třicetiminutových intervalech podle zvoleného programu.

Na obr. 2 je graficky znázorněna časová závislost chromatograficky stanoveného množství vinylchloridu [G] ve vzorku a dosaženého stupně konverze [K], experimentálně zjištěná při homopolymerizaci vinylchloridu. Z tohoto obrázku je zřejmá i velmi dobrá shoda chromatografických výsledků s hodnotami získanými gravimetrickou metodou, která spočívá v přerušení reakce ve zvoleném čase a v izolaci a hmotnostním stanovení polymeru. Gravimetrická data jsou v obr. 2 vyznačena prázdným kroužkem.

Příklad 3

Kopolymerizace vinylchloridu s 10,4 % hmot. propenu ve výchozí monomerní směsi

Do reaktoru objemu 1 dm³ bylo nadávkováno 13,12 g roztoku hydroxypropylmethylcelulózy (3,8% roztok), 515 g destilované vody a 0,80140 g dicetylperoxydikarbonátu. Po inertizaci byl přidán propen a vinylchlorid v celkovém množství 216 g.

Kopolymerizace probíhala po dobu 18 hodin při 55 ± 0,1 °C; otáčky míchadla byly nastaveny na 500 min⁻¹. Časový program pro automatické vzorkování byl zvolen tak, že periodický cyklus analýz obsahoval čtyři odběry heterogenní reakční směsi a jeden odběr fáze plynné. Včetně výtisku hodnot trval 60 minut. K chromatografickému rozdělení monomerní směsi (vinylchlorid-1-olefin) bylo použito kolony vnitřního průměru 2,5 mm, délky 12 m s náplní 20 % hmot. 3,3'-oxidipropionitrilu na Chromatonu N-AW zrnění 0,250 — 0,315 mm. Izotermní analýza probíhala při 50 °C, k detekci byl využit plamenno-ionizační detektor, jako nosný plyn dusík.

Na obr. 3 je zpracována časová závislost chromatograficky stanoveného množství monomerů [G_i] ve vzorku a dosaženého stupně konverze [K_i] pro vinylchlorid (1) a komonomer (2).

Příklad 4

Kopolymerizace vinylchloridu s 24,3 % hmot. propenu ve výchozí monomerní směsi

Do reaktoru objemu 1 dm³ bylo nadávkováno celkem 216 g monomerní směsi tak, že obsah propenu ve výchozí monomerní směsi činil 24,3 % hmot. Dávkování ostatních reakčních složek, jejich množství, reakční podmínky i program pro vzorkování heterogenní reakční směsi a chromatografickou operaci byly stejné jako v příkladu 3.

Reakční průběh kopolymerizace je zpracován obdobně jako v příkladu 3 na obr. 4.

Rozdíly zjištěné při porovnání stupně konverze stanoveného chromatograficky a gravimetricky nepřevyšují při kopolymerizacích vinylchloridu s propenem v průměru 2 %.

Příklad 5

Kopolymerizace vinylchloridu s 1-butenem

Do reaktoru objemu 1 dm³ bylo nadávkováno celkem 216 g monomerní směsi tak, že obsah 1-butenu ve výchozí monomerní směsi činil 5,4 % hmot. Množství ostatních reakčních složek, reakční podmínky i program pro chromatografickou operaci byly stejné jako v příkladu 3. Zvolený časový program pro automatické vzorkování umožnil během jedné hodiny provést dvě analýzy heterogenní reakční směsi a jednu analýzu plynné fáze.

Reakční průběh postihuje, podobně jako v příkladu 3, obr. 5.

Příklad 6

Kopolymerizace vinylchloridu s 1-pentadem

Do reaktoru objemu 1 dm³ bylo nadávkováno celkem 216 g monomerní směsi tak, že obsah 1-pentenu ve výchozí monomerní směsi činil 15,2 % hmot. Množství ostatních reakčních složek, reakční podmínky i program pro chromatografickou operaci byly stejné jako v příkladu 3. Automatické vzorkování heterogenní reakční směsi probíhalo podle časového programu zmíněného v příkladu 5.

Reakční průběh kopolymerizace postihuje, podobně jako v příkladu 3, obr. 6.

Při konfrontaci sumární konverzní křivky kopolymerizace zjištěné chromatograficky s křivkou získanou pomocí gravimetrické metody byla vždy zjištěna velmi dobrá shoda.

Způsob podle vynálezu lze s výhodou použít i pro jiné typy homopolymerizací i kopolymerizací, a to nejen při suspenzní polymerizaci, ale i při emulzní, roztokové, a v oblasti nízkých konverzí i při blokové polymerizaci. Popsaným způsobem lze kontinuálně sledovat kinetický průběh polymerizací a kopolymerizací různých typů monomerů. V úvahu například přicházejí nejčastěji známé monomery jako styren a jeho deriváty, vinylacetát, deriváty kyseliny akrylové a metakrylové a další.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

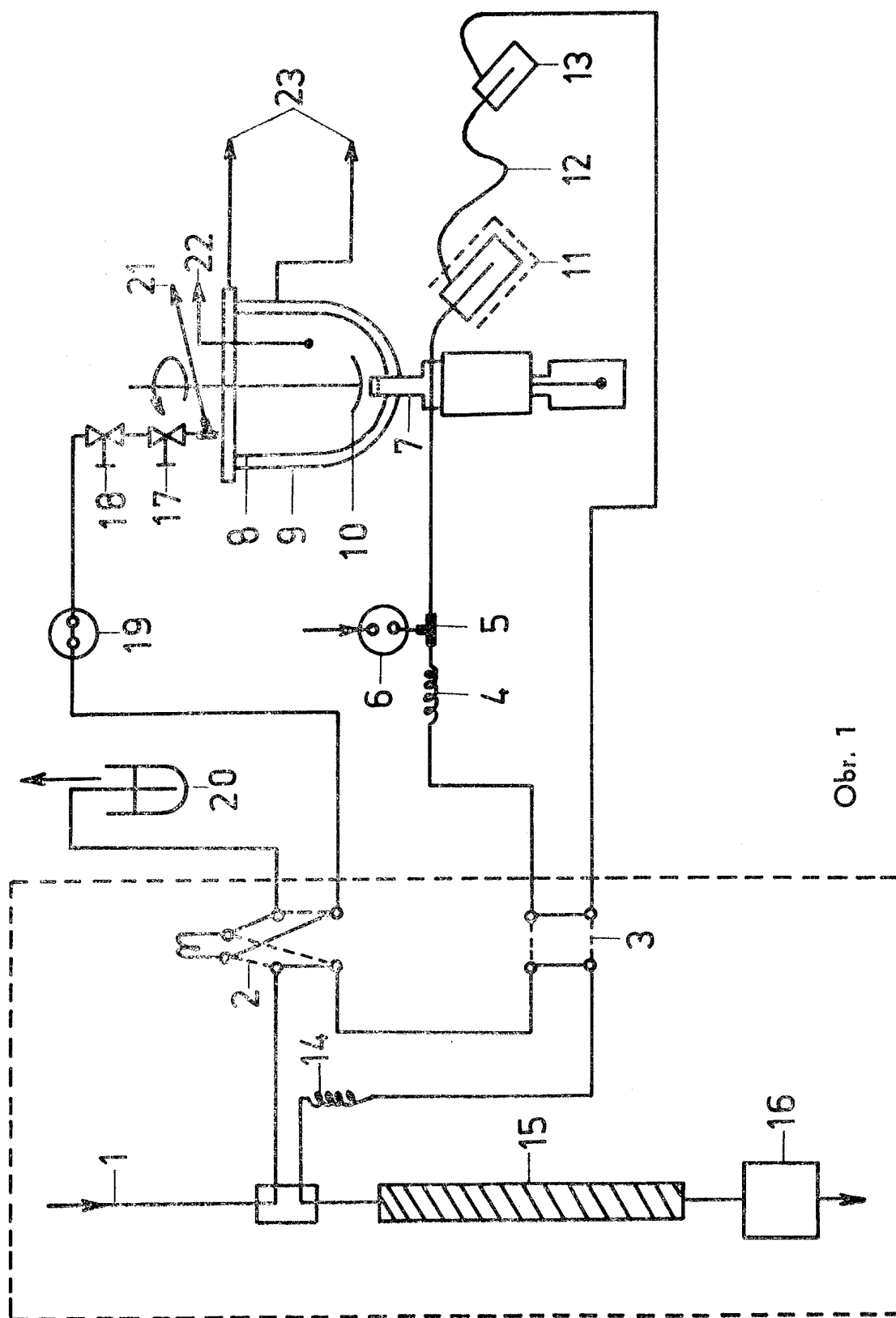
1. Způsob kontinuálního sledování kinetického průběhu polymerizace a kopolymerizace monomerů, vyznačený tím, že se v průběhu polymerizace monomeru nebo kopolymerizace monomerů odebírá v časově definovaném intervalu reprezentativní vzorek homogenní nebo heterogenní reakční směsi, načež se polymer a další složky reakčního systému separují od nezreagovaných monomerů, které se kvantitativně převedou do plynového chromatografu a stanoví se jejich množství.

2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, vyznačené tím, že sestává z polymeračního reaktoru (8), do něhož je zaveden vzorkovací ventil (7), do kterého ústí přívod nosného plynu a vývod nosného plynu, který je připojen k tepelnému desorbéru (11) ne-

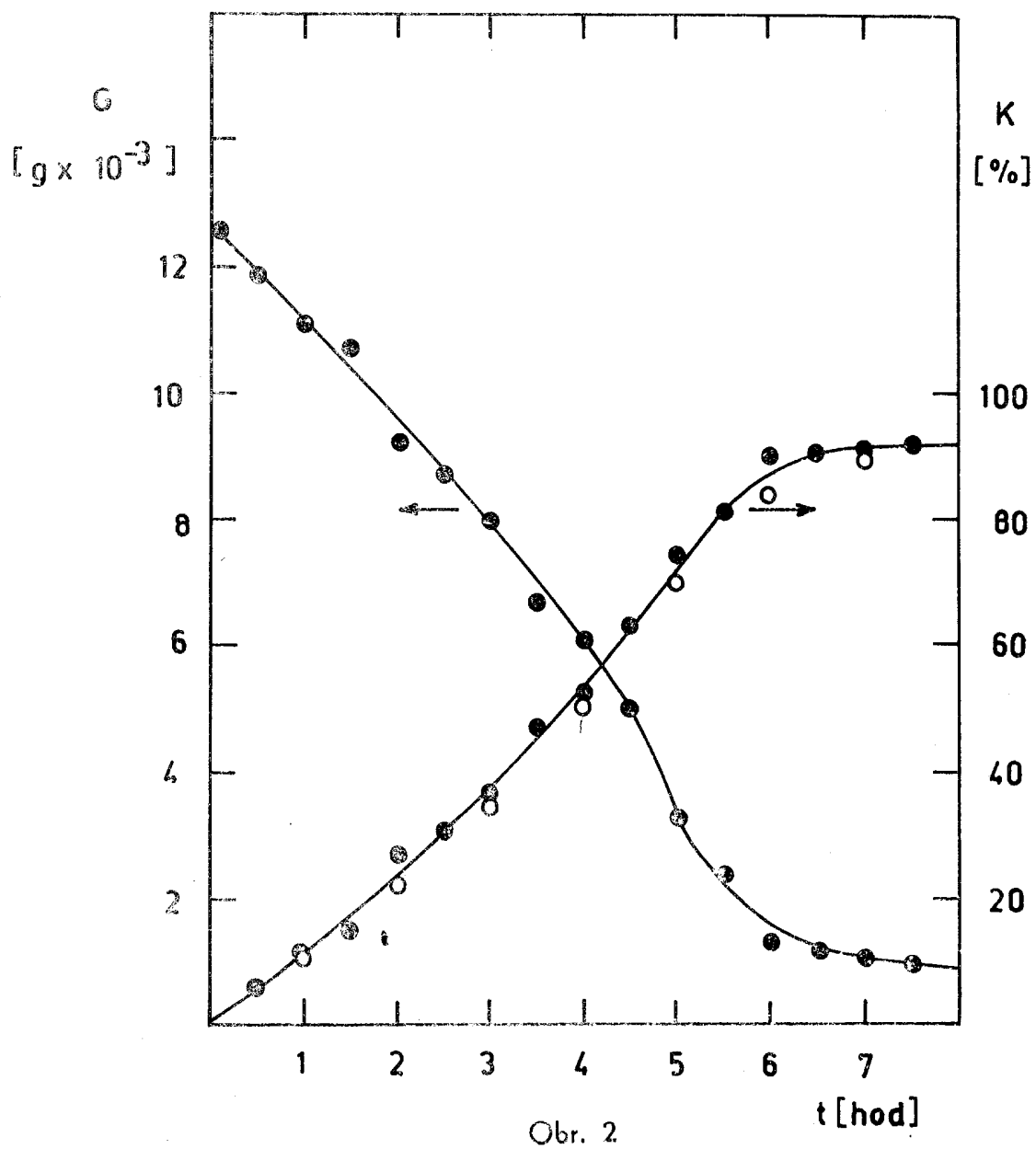
zreagovaných monomerů, který je přes přeřazovací ventil (3) cesty nosného plynu a druhý odporový člen (14) spojen s dělicí kolonou (15) plynového chromatografu, přičemž v trase nosného plynu je před vzorkovacím ventilem (7) umístěn první odporový člen (4) a ventil (6) pomocného tlakového nosného plynu.

3. Zařízení podle bodu 2, vyznačené tím, že parní prostor polymeračního reaktoru (8) je přes škrtkové ventily (17, 18) a ventil (19) spojen se šesticestným vzorkovacím ventilem (2), ke kterému je připojen vodní uzávěr (20).

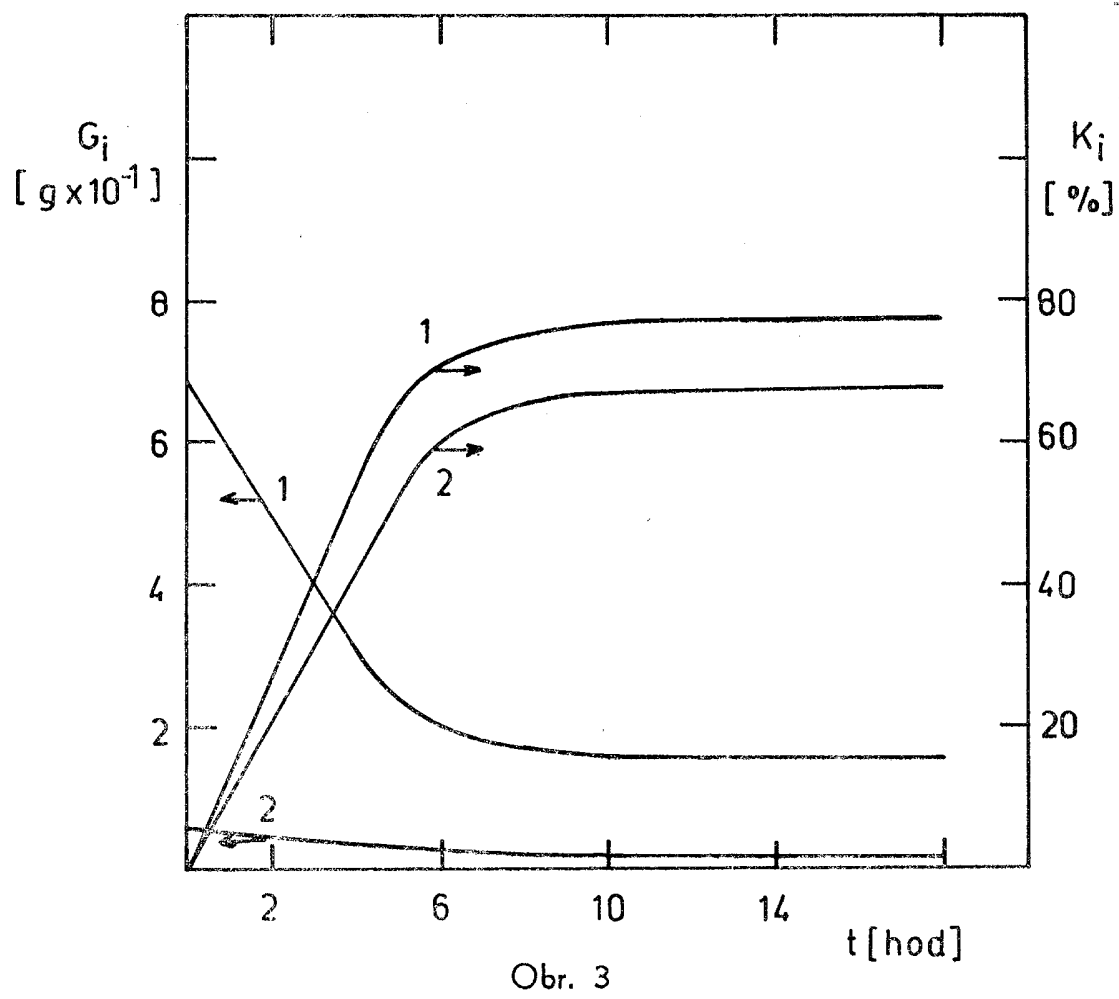
4. Zařízení podle bodů 2 a 3, vyznačené tím, že tepelný desorbér (11) nezreagovaných monomerů je spojen přes vzdušný chladíč (12) se separátorem (13).

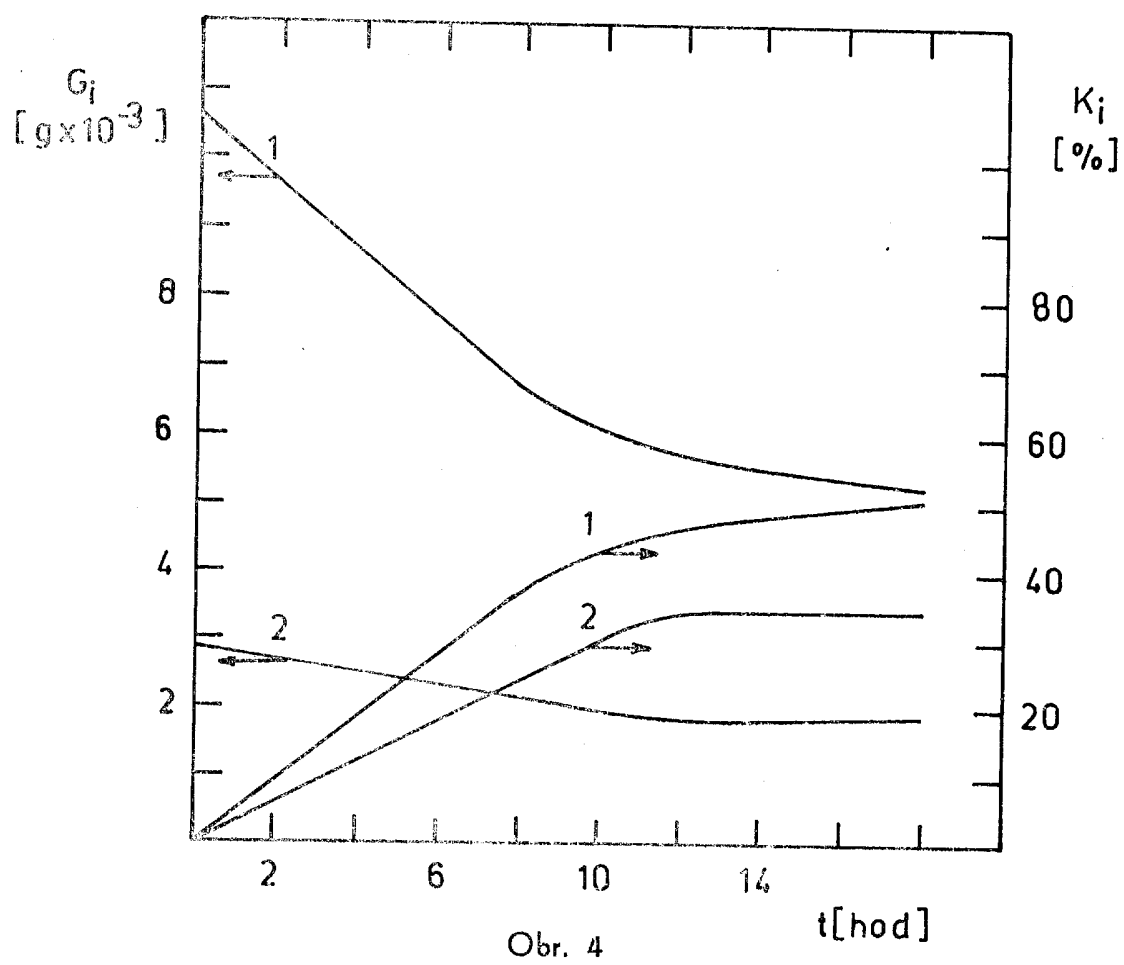


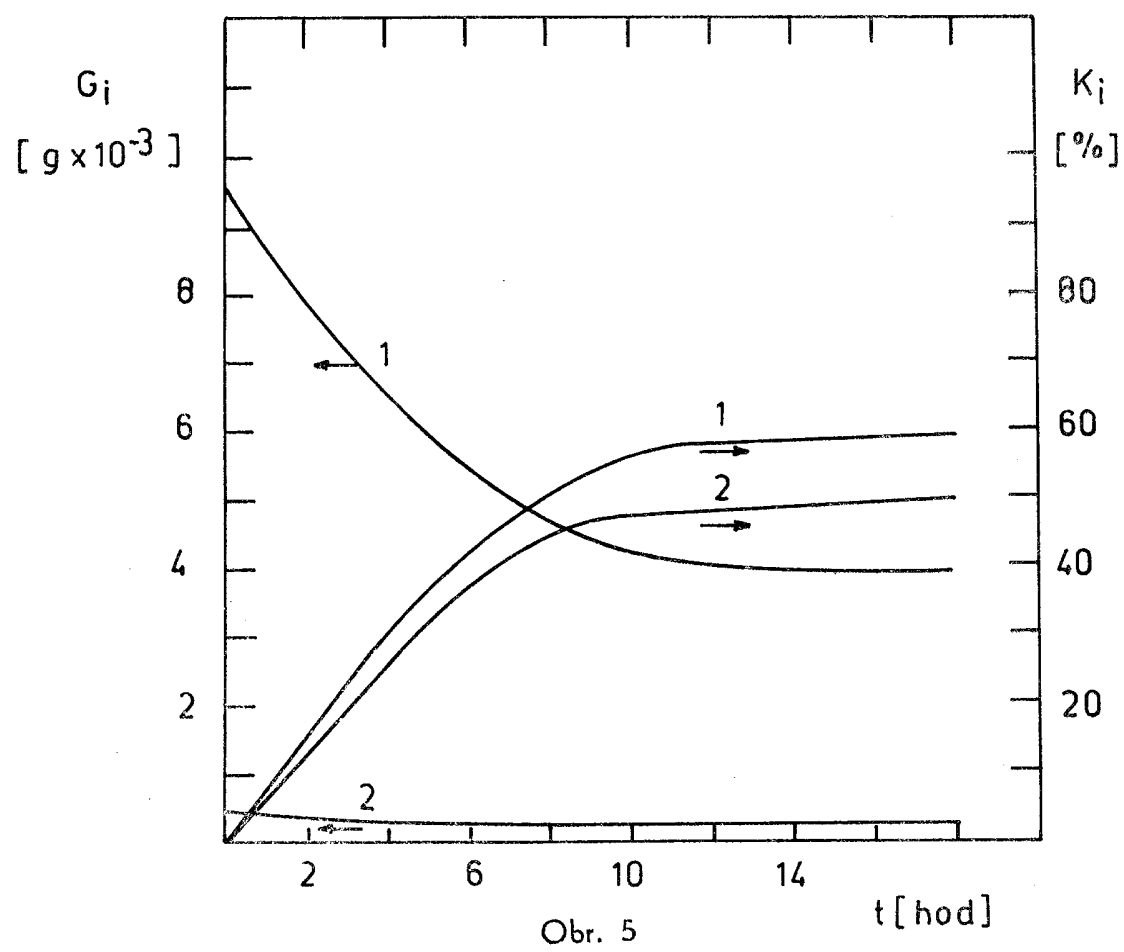
190

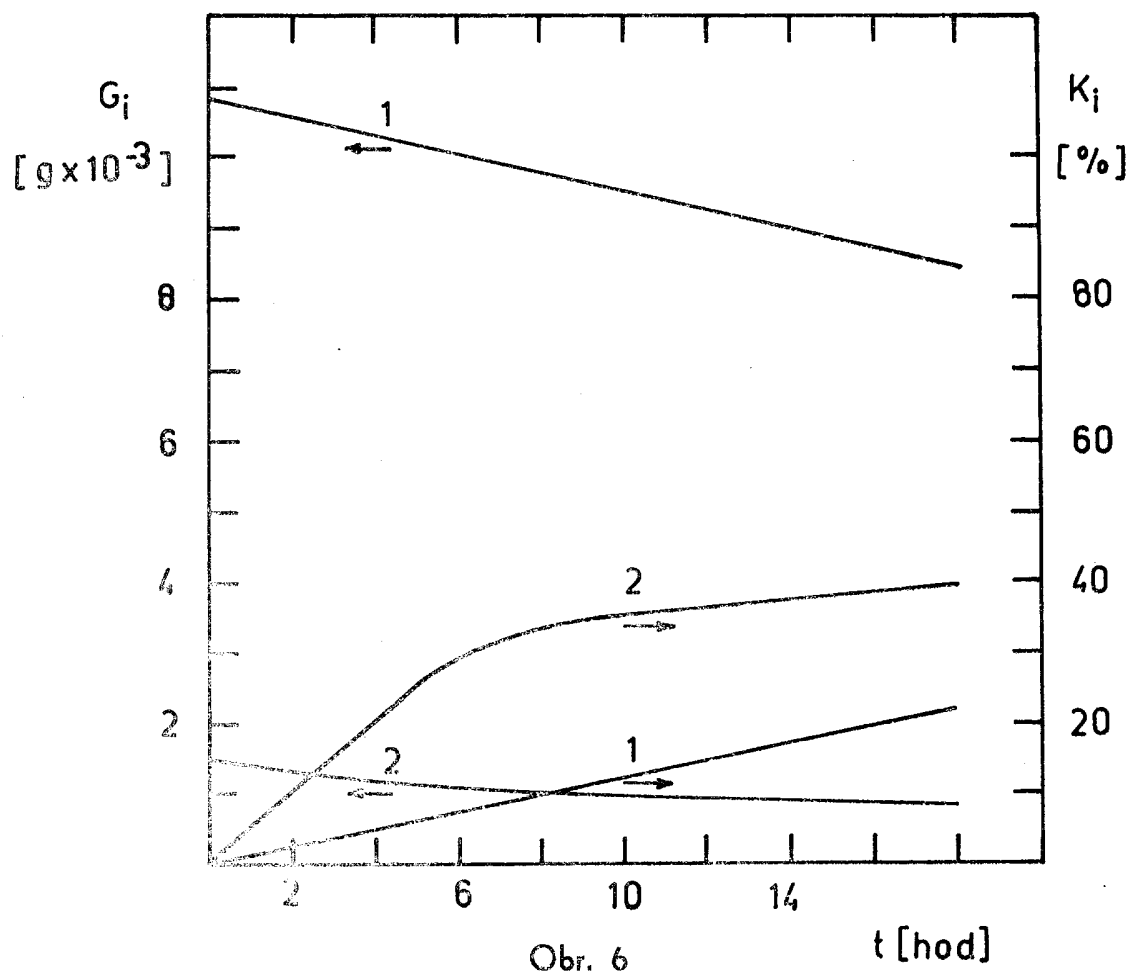


Obr. 2









Obr. 6