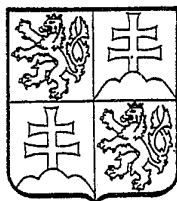


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 489

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵

C 08 F 220/44
C 08 F 220/12
C 08 F 2/24

(21) PV 3232-88.A

(22) Prihlásené 13 05 88

(40) Zverejnené 14 05 90

(45) Vydané 29 10 91

(75) Autor vynálezu

CAPEK IGNÁC RNDr. CSc.,
BARTOŇ JAROSLAV člen korešpondent SAV,
NOVÁK IVAN ing. CSc.,
BEREK DUŠAN ing. CSc., BRATISLAVA;
CHMEL KAREL RNDr., VLAŠIM,
PRŮCHA JAROMÍR, VOTICE

(54)

Akrylonitril-butylakrylátový latex a
spôsob jeho prípravy

(57) Účelom riešenia je získať lepší akrylonitril-butylakrylátový latex a zlepšiť spôsob jeho prípravy. Uvedený účel sa dosiahne tak, že sa pridá do násady reaktora 2 až 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vzťahnuté na 100 hmotnostných dielov vody a do emulzie monomérov 1,33 až 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vzťahnuté na 100 hmotnostných dielov vody, čím sa pripraví nový akrylonitril-butylakrylátový latex pozostávajúci zo 43 až 73 mol. % akrylonitrilu a 27 až 57 mol. % butylakrylátu. Akrylonitril-butylakrylátový latex a spôsob jeho prípravy má použitie v chémii prípravy chromatografických polymérových prípravkov.

Vynález sa týka akrylonitril-butylakrylátového latexu a spôsobu jeho prípravy.

Polymerové latexy pripravené emulznou kopolymerizáciou vinylových monomérov rozdielnou rozpustnosťou vo vode majú široké priemyselné použitie a boli predmetom mnohých teoretických štúdií /G. E. Ham: J. Macromol. Sci. Chem. A17, 369 (1982); B. Ganchev, D. Straková, P. Kratochvíl, L. Terlemezyan, M. Mikhailov: Acta Polymerica 34, 187 (1983); O. K. Švecov, T. D. Žukova, B. F. Ustavščikov, I. M. Kanevskij, H. P. Petuchov: Acta Polymerica 32, 403 (1981)/. Často sa pripravovali kopolymerové a terpolymérové disperzie na báze akrylonitrilu. Nevýhodou emulznej kopolymerizácie akrylonitrilu s hydrofóbnymi monomérmi je, že takto vznikali polymérové disperzie s nízkou stabilitou a s vysokým výťažkom koagulátu zvlášť pri vyšších teplotách polymerizácie /O.K. Shvetsov: Acta Polymerica 37, 573 (1986)/. Ďalšou nevýhodou emulznej kopolymerizácie týchto monomérov je tvorba polymérových disperzií s nižšou stabilitou i pri vyšších koncentráciách emulgátora (alkylsulfonát sodný, stearát sodný) /L. Marker: J. Am. Chem. Soc. 22, 4769 (1962); D. W. Ley, W. F. Fowler: J. Polym. Sci. A2, 1863 (1964); O. K. Svetsov: Acta Polymerica 37, 573 (1986)/. Pri koncentracii akrylonitrilu nad 10 mol. % v monomérovej násade dochádza v šaržových podmienkach polymerizácie k tvorbe kopolymeru heterogenného zloženia. V počiatočných a konečných fázach sa tvorí kopolymer obsahujúci 90 mol. % akrylonitrilu a 10 mol. % butylakrylátu. V stredných fázach vzniká kopolymer homogennejšieho zloženia a chudobnejší na akrylonitril. Obohacovanie kopolymeru o akrylonitril má negatívny dopad na kvalitu a stabilitu disperzie /I. Capek, M. Mlynárová, J. Bartoň: Makromol. Chem. 189, 341 (1987) /

Uvedené nevýhody odstraňuje tento vynález. Podstatou vynálezu je akrylonitril-butylakrylátový latex, ktorý pozostáva zo 43 až 73 mol. % akrylonitrilu a 27 až 57 mol. % butylakrylátu. Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prípravy akrylonitrilbutylakrylátového latexu, ktorý spočíva v tom, že sa pridá do násady reaktora 2,0 až 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody a do emulzie akrylonitrilu a butylakrylátu 1,33 až 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy kopolymerového butylakrylát-akrylonitrilového latexu oproti doterajším spôsobom je, že je vyššia stabilita latexu a optimálna rýchlosť polymerizácie. Ďalšou výhodou je účinná regulácia priebehu kontinálnym dávkovaním reakčných zložiek a potlačenie negatívneho explozívneho priebehu polymerizácie. Ďalšou výhodou navrhovaného spôsobu prípravy kopolymerovaného latexu s vysokým obsahom akrylonitrilu je, že sa použije jednoduchý monomérový a emulgačný systém, ktorý zabezpečuje získanie polymérovej emulzie s požadovanými vlastnosťami aplikovateľnej k úprave chromatografických deliacich fólií.

Vlastnosti polymérov latexov pripravované kopolymerizáciou akrylonitrilu s vinylovými monomérmi sú negatívne ovplyvňované vysokou rozpustnosťou akrylonitrilu vo vode, vysokou polaritou vznikajúceho polyméru a v neposlednom rade zníženou schopnosťou akrylonitrilu napučiavať kopolymer s vyšším obsahom akrylonitrilu. Vysoká rozpustnosť akrylonitrilu vo vode pozitívne ovplyvňuje tvorbu a koncentráciu nestabilných polyakrylonitrilových častíc, ktoré na druhej strane negatívne ovplyvňujú stabilitu vodného latexu. Tvorbu nežiadúcich polyakrylových častíc možno čiastočne tlmiť prídavkom hydrofilného monoméru vo vode kopolymerizujúci s akrylonitrilom a tak sa posúva zloženie kopolymeru v smere jeho vyššej homogenity. Na druhej strane, prídavok hydrofilného monoméru si vyžaduje použitie špeciálnych viaczložkových emulgačných systémov.

Vysoká polarita polyakrylonitrilu znižuje možnosť výberu komerčne dostupných emulgátorov. V tomto prípade stabilizovanie polymérových častíc sa realizuje výberom špeciálnych multikomponentných emulgačných systémov a tiež použitím vinylového monoméru ako emulgátora.

Zníženie napučievania polyméru akrylonitrilom je doprevádzané tvorbou kopolyméru nehomogénneho zloženia a súčasne sa monomérová násada obohacuje o akrylonitril a jej dopolymerizovanie vedie k tvorbe polyakrylonitrilových častíc, ktoré destabilizujú výsledný latex. Polymerizácia monomérovej násady bohatej na akrylonitril vedie k tvorbe častíc koagulačným mechanizmom, ktorý môže viesť k tvorbe polyméru o vysokej porozite a vlastností odlišných od klasických polymérových latexov /G. W. Poehlein, R. H. Otte-will, J. W. Goodwin: Science and Technology of Polymer Colloids, NATO ASI Series (1983); I. Piirma, J. L. Gardon: Emulsion Polymerization, ACS Symposium Series 24 (1976).

Doposiaľ pripravované polymérové latexy na báze akrylonitrilu uvedené negatívne aspekty potlačovali použitím postupov obsahujúcich multikomponentné monomérové násady s hydrofilnými a hydrofóbnymi monomérmi a tiež použitím viaczložkového emulgačného a iníciačného systému.

Príklad 1

Do trojhrdlej reakčnej baňky objemu 1000 ml opatrenej spätným chladičom, prívodom pre dusík a zariadením na odber vzoriek latexu sa vdávkuje 150 g destilovanej vody a 3 g t.j. 2 hmotnostné diely sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody. Po 10 minútovom miešaní pri 400 otáčkach za minútu a teplote 60 °C sa pridá 0,3 g persulfátu amonného a kontinuálne sa pridá emulzia monomérov rýchlosťou 8,6 ml za minútu. Emulzia monomérov sa pripraví nadávkovaním 300 g destilovanej vody, 150 g akrylonitrilu, 150 g butylakrylátu, 0,7 g persulfátu amonného a 4 g t.j. 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej do reakčnej baňky objemu 750 ml opatrenej miešadlom, prívodom pre dusík a zariadením na dávkovanie kvapalín do reaktora a ich emulgovaním po dobu 30 minút a teplote 20 °C. Dávkovanie monomérovej emulzie trvá 70 minút a polymerizácia sa preruší po 4 hodinách. Dosťatočne dlhý reakčný čas zabezpečí doreagovanie i stopových množstiev v reakčnom systéme. V priebehu polymerizácie sa odoberie každých 20 minút 1 ml latexu k izolácii polyméru a stanoveniu stupňa konverzie /I. Capek, J. Bartoň, E. Orolínová: Chemické Zvesti 38, 803 (1984)/. Po ukončení dávkovania v 70 minúte je 93% konverzia monomérov a 100% konverzia sa dosahuje v 180 minúte od začiatku dávkovania. Po dopolymerizovaní monoméru za 240 minút sa latex filtruje a získa sa 1,5 g skoagulovaného polyméru. Získa sa kopolymér obsahujúci 73 mol. % akrylonitrilu a 27 mol. % butylakrylátu. Získaný polymérový film pôsobením kyseliny sírovej o koncentrácii 5 hmotnostných % len mierne zožltne.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa pridá 3,45 g t.j. 2,3 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej do násady v reaktore a 3 g t.j. 2 hmotnostné diely sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody do emulzie monomérov. Po ukončení dávkovania v 70 minúte je 93% konverzia a 100% konverzia je v 180 minúte od začiatku dávkovania. Po dopolymerizovaní monoméru za 240 minút sa latex filtruje a získa sa 1,5 g skoagulovaného polyméru. Výsledný kopolymér obsahuje 73 mol. % akrylonitrilu a 27 mol. % butylakrylátu. Získaný polymérny film pôsobením kyseliny sírovej o koncentrácii 5 hmotnostných % len mierne zožltne.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa pridá 4 g t.j. 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody do násady v reaktore a 2,16 g t.j. 1,33 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxibenzenedisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody do emulzie monomérov. Po ukončení dávkovania v 70 minúte je 76% konverzia a 100% konverzia je v

180 minúte od začiatku dávkovania. Po dopolymerizovaní monoméru za 240 minút sa latex filtruje a získa sa 0,25 g skoagulovaného polyméru. Výsledný kopolymér obsahuje 73 mol. % akrylonitrilu a 27 mol. % butylakrylátu.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa pridá do emulzie monomérov 60 g akrylonitrilu a 240 g butylakrylátu. Po ukončení dávkovania v 70 minúte je 95% konverzia a 100% konverzia sa dosahuje v 90 minúte od začiatku dávkovania. Po dopolymerizovaní monoméru za 240 minút sa latex filtruje a získa sa 1,5 g skoagulovaného polyméru. Získa sa kopolymér obsahujúci 43 mol. % akrylonitrilu a 57 mol. % butylakrylátu. Získaný polymérový film pôsobením kyseliny sírovej o koncentrácii 5 hmotnostných % zhnedne.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa všetky zložky nadávajú do reaktora a kopolymerizujú pri teplote 60 °C. Následkom explozívnejšieho priebehu kopolymerizácie sa pozoruje tvorba koagulátu v rozmedzí 5 až 15 hmotnostných dielov vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov monoméru a približne jedna z piatich váriek skoaguluje totálne. V priebehu skladovania po dobu 3 mesiacov je usadené 10 až 15 hmotnostných dielov kopolyméru vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov monoméru. Získa sa kopolymér obsahujúci 44 mol. % akrylonitrilu a 56 mol. % butylakrylátu. Pripravený polymérový film pôsobením kyseliny sírovej o koncentrácii 5 hmotnostných % sčernie.

Vynález môže nájsť široké použitie v chémii prípravy chromatografických polymérnych prípravkov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Akrylonitril-butylakrylátový latex, vyznačujúci sa tým, že kopolymérové častice pozostávajú z 43 až 73 mol. % akrylonitrilu a 27 až 57 mol. % butylakrylátu.
2. Spôsob prípravy akrylonitril-butylakrylátového latexu emulznou kopolymerizáciou akrylonitrilu a butylakrylátu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa pridá do nášady reaktora 2 až 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxybenzéndisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody a do emulzie monomérov 1,33 až 2,66 hmotnostných dielov sodnej soli kyseliny dodecylfenoxybenzéndisulfónovej vztiahnuté na 100 hmotnostných dielov vody.