

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60133

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.I.1968 (P 124 689)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1970

Kl. 39 b', 25/00

MKP C 08 f, 25/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Robalewski, Lech Stolarczyk
Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób prowadzenia kopolimeryzacji szczepionej

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia kopolimeryzacji szczepionej kwasu akrylowego lub metakrylowego, wykluczający tworzenie się homopolimerów tych kwasów.

Jak wiadomo kopolimery szczepione mogą być otrzymywane różnymi metodami warunkującymi utworzenie w polimerze aktywnych centrów zdolnych do inicjowania reakcji szczepienia łańcuchów bocznych.

Aktywnymi centrami mogą być rodniki, grupy nadtlennkowe, ozonki i inne. Wprowadza się je do polimeru przez poddanie go działaniu promieniowania jonizującego w próżni lub tlenie, ozonolizie lub obróbce chemicznej.

2 Często stosowanymi do szczepienia monomerami są kwasy: akrylowy i metakrylowy jako związki modyfikujące w korzystny sposób własności elektryczne i sorpcyjne polimerów hydrofobowych. Jak wiadomo, w większości efektywnych metod procesy szczepienia polimerów prowadzi się w podwyższonych temperaturach, dzięki czemu grupy nadtlennkowe lub ozonki ulegają rozkładowi na rodniki inicjujące proces w obecności monomeru. Ponieważ warunkiem uzyskania wystarczających wydajności szczepienia jest stosowanie monomerów pozbawionych inhibitorów, monomery te ulegają w temperaturach podwyższonych procesom polimeryzacji termicznej lub polimeryzacji związanej z obecnością niskocząsteczkowych produktów tworzących się w polimerze podczas aktywowania go

do szczepienia, a także w ramach reakcji przenoszenia łańcucha.

W podobny sposób w bezpośrednich metodach szczepienia polimerów w roztworach monomerów w polu promieniowania jonizującego monomery ulegają procesom homopolimeryzacji inicjowanej radiacyjnie. Z porównania stopni przereagowania monomerów w reakcjach szczepienia i w ramach ubocznych reakcji tworzenia homopolimerów wynika, że masa monomeru zużyta na utworzenie kopolimeru stanowi zazwyczaj niewielki ułamek masy reagenta straconej w wyniku niepożądanej reakcji homopolimeryzacji.

Fakt ten stanowi główną przyczynę stosunkowo ograniczonego zainteresowania przemysłu opisywanymi metodami modyfikacji polimerów. Znane są wprawdzie metody szczepienia polimerów w temperaturach niskich, w których zjawisko tworzenia homopolimerów nie występuje, jednakże metody te oparte na reakcjach jonowych mogą być stosowane jedynie do niektórych monomerów o specjalnej budowie a szczepienie, w którym wykorzystuje się uwieszone makrorodniki przebiega zwykle z ograniczoną wydajnością. Metoda szczepienia polimerów monomerami winylowymi w temperaturach podwyższonych znajduje, jak wiadomo, najszersze zastosowanie.

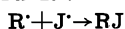
Celem wynalazku jest zahamowanie niepożądanych procesów homopolimeryzacji kwasów akrylowego i metakrylowego podczas szczepienia poli-

merów zawierających grupy zdolne do inicjowania wzrostu bocznych łańcuchów zbudowanych z merów tych kwasów. Cen ten został osiągnięty przez dodanie do środowiska reakcyjnego, to jest do wodnego roztworu zawierającego 2—100% kwasu akrylowego lub metakrylowego, związków jodu znajdujących się w równowadze z wolnym jodem w warunkach prowadzonej reakcji szczepienia. Najlepsze rezultaty uzyskuje się ze związkami typu soli, takimi jak MeJ lub MeJ₂ użytymi w ilościach 0,001—0,01 mola na 1 mol monomeru.

Sposób według wynalazku dotyczy dowolnego polimeru, w którym zostały utworzone centra aktywne zdolne do inicjowania reakcji szczepienia z kwasami akrylowym i metakrylowym, na przykład polietylenu, polipropylenu, poliakrylonitrylu, politereftalanu etylenowego i innych. Metoda przygotowania polimeru do szczepienia nie posiada znaczenia, analogiczne efekty uzyskuje się po napromienieniu polimeru i szczepieniu metodą efektu następczego, prowadząc szczepienie bezpośrednie w polu promieniowania lub też poddając polimer wstępnemu ozonowaniu.

Mechanizm wybiórczego inhibitowania jednej z dwóch konkurencyjnych reakcji (szczepienia i homopolimeryzacji) biegnących rodnikowo jest następujący:

Dodana do środowiska o niskim pH sól, na przykład KJ lub CaJ₂, dysocjuje na jony, przy czym na skutek przypadkowej obecności utleniaczy ustala się równowaga $J^- \rightleftharpoons J^0$. Stężenie J₂ jest tak niskie, że jod nie jest wykrywany nawet w kompleksie ze skrobią. Powstały J₂ znajduje się z kolei w równowadze z rodnikami J[•] zdolnymi do reakcji z rodnikami tworzącymi się w monomerze w obszarze fazy ciekłej. Rodniki J[•] reagują z innymi rodnikami odpowiedzialnymi za wzrost łańcuchów w monomerze nadzwyczaj szybko i w sposób ilościowy. Jak wiadomo zarówno J₂, jak i jodowodór stanowią skuteczne zmiatacze (ang. scavengers) rodników i obok dwufenylopiakrylohydrazylu są używane w metodach ich detekcji i ilościowego oznaczania. Stężenie rodników J[•] w cieczy jest w opisywanych warunkach reakcji międzyfazowego szczepienia niezwykle niskie, a równowaga reakcji $J_2 \rightleftharpoons 2J^{\bullet}$ przesuwana się w prawo w miarę usuwania rodników J[•] z roztworu w wyniku ich reakcji z rodnikami monomeru R[•]:



Wzrost wartości pH roztworu szczepiącego lub dodatek śladowych ilości reduktorów, jak Sn²⁺ lub Cr²⁺ przesuwają równowagę reakcji $J^- \rightleftharpoons J_2$ w lewo, czego wynikiem jest zwykła homopolimeryzacja kwasów akrylowego i metakrylowego.

Dezaktywacja makrorodników znajdujących się w innej fazie (stały polimer) ma przebieg bardzo powolny na skutek niskiego stężenia zmiatacza w otaczającej cieczy i znacznej szybkości reakcji J[•] z rodnikami znajdującymi się w tej samej fazie ciekłej. W ten sposób ma miejsce selektywne inhibitowanie ubocznego procesu tworzenia polikwasów akrylowego i metakrylowego przy szczepieniu polimerów tymi monomerami, wobec czego są one zużywane prawie wyłącznie na utworzenie kopolimeru szczepionego. Proces kopolimeryzacji pro-

wadzony w obecności związków jodu może być wielokrotnie powtarzany dla nowych partii polimerów przy użyciu tej samej partii monomeru lub jego roztworu. Zużywający się podczas szczepienia monomer może być uzupełniany nowymi porcjami w celu utrzymania stałego stężenia roztworu.

Przykład I. (porównawczy). 100 g folii z politereftalanu etylenowego o grubości 1 mm napromieniono w tlenie w źródle gamma dawką 2 Mrad. 10 g folii umieszcza się w naczyniu o pojemności 2 litrów zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Do naczynia wprowadza się 1 litr 20% wodnego roztworu kwasu akrylowego. Folię wygrzewa się w temperaturze wrzenia roztworu w czasie 3 godzin. Następnie folię wyjmuję się z roztworu, przemywa wodą i suszy do stałej masy. Masa folii wyniosła 11,2 g, a zatem stopień szczepienia:

$$W = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

gdzie m₀ — masa polimeru przed szczepieniem
m — masa polimeru po szczepieniu
wyniósł 12%. Lepkość roztworu monomeru przed wygrzewaniem wynosiła 1,48 cSt, a po zakończeniu procesu szczepienia — 13572 cSt. Stopień przereagowania monomeru na kopolimer szczepiony:

$$K_{kop} = \frac{m - m_0}{M} \cdot 100\%$$

gdzie M — masa monomeru użyta w reakcji, wynosi

$$K_{kop} = \frac{11,2 - 10,0}{200} \cdot 100\%, \text{ to jest } 6\%,$$

Stopień przereagowania monomeru w reakcji ubocznej oznaczony metodą grawimetryczną wyniósł 63,8%. Zatem jedynie 0,6% monomeru zostało zużyte w sposób zamierzony, natomiast 63,8% monomeru przereagowało w wyniku konkurencyjnej, niepożądanego reakcji. Ponieważ roztwory o tak znacznych lepkościach, jak opisany roztwór po szczepieniu (13.572 cSt) nie nadają się do ponownych szczepień, praktycznie 99,4% monomeru uległo zmarnowaniu.

Przykład II. Do wodnego roztworu kwasu akrylowego o stężeniu 20% dodaje się NaJ w ilości 0,01 mola na 1 mol kwasu, to jest do 1 litra roztworu wodnego, zawierającego 200 g kwasu akrylowego czyli 2,775 mola dodano 4,161 g jodku sodowego. 10 g folii z politereftalanu etylenowego zaszczenia się w warunkach opisanych w przykładzie I. Masa folii wyniosła 11,1 g, zatem stopień szczepienia W wyniósł 11%. Stopień przereagowania monomeru na kopolimer wyniósł 0,55%. Lepkość roztworu przed szczepieniem była równa 1,48 cSt i praktycznie nie uległa zmianie, wynosząc po szczepieniu 1,49 cSt. Stopień przereagowania na homopolimer pozostał równy zeru.

W tym samym roztworze umieszcza się kolejną 10 gramową próbkę folii. Stopień szczepienia wyniósł także 11%, stopień przereagowania na kopolimer 0,55%. Lepkość roztworu monomeru wyniosła 1,51 cSt. W analogiczny sposób zaszczenia się pozostałe 70 g folii w próbkach po 10 g. Po zakończeniu cyklu 9 szczepień lepkość roztworu kwasu akrylowego wynosi 2,82 cSt, stopień przereagowania na homopolimer 0,37%, zaś sumaryczny stopień przereagowania na kopolimer szczepiony 4,9%.

Roztwór monomeru nadawał się do dalszych szczepień, jednakże ubytek monomeru w dalszych wielokrotnych szczepieniach powinien być sukcesywnie uzupełniany tak, aby stężenie monomeru w roztworze posiadało wartość w przybliżeniu stałą. W przeciwnym razie kolejne próbki polimeru osiągałyby niższe stopnie szczepienia.

Przykład III. Do wodnego roztworu kwasu akrylowego o stężeniu 10% dodaje się KJ w ilości 0,01 mola na mol kwasu, to jest do 1 litra roztworu wodnego, zawierającego 100 g czyli 1,387 mola kwasu akrylowego dodaje się 2,3 g jodku potasowego. 10 g włókna z polipropylenu napromienionego w polu promieniowania gamma dawką 3 Mrad poddaje się szczepieniu w warunkach opisanych w przykładzie I. Masa włókna po szczepieniu wyniosła 12,7 g, zatem stopień szczepienia wyniósł 27%.

Lepkość roztworu przed szczepieniem była równa 1,32 cSt i nie uległa zmianie po szczepieniu. W analogiczny sposób zaszczepia się kolejną 10 g próbkę napromienionego włókna z polipropylenu, uzyskując stopień szczepienia 25,6%. Po zakończeniu cyklu 2 szczepień lepkość roztworu kwasu akrylowego wynosi 1,34 cSt, stopień przereagowania na homopolimer 0,07%, zaś sumaryczny stopień konwersji monomeru na kopolimer szczepiony wynosi 5,2%. Roztwór kwasu akrylowego nadaje się do dalszego użytku.

Przykład IV. 50 g włókna z politereftalanu etylenowego poddaje się działaniu ozonu w czasie 10 godzin. Włókno to w próbkach po 10 g poddaje się szczepieniu w warunkach opisanych w przykładzie I w wodnych 20% roztworach kwasu akrylowego o lepkości 1,48 cSt zawierających jodek sodowy w ilości 0,01 mola na mol monomeru. Po szczepieniu masa próbki wyniosła 11,2 g, zatem stopień szczepienia wyniósł 12%. Lepkość roztworu szczepiącego nie uległa zmianie. W tym samym roztworze umieszcza się kolejną 10 g próbkę włókna. Stopień szczepienia wyniósł 11,6%. W analogiczny sposób zaszczepiono pozostałe 30 g włókna w próbkach po 10 g. Po zakończeniu cyklu 5 szczepień lepkość roztworu kwasu akrylowego wynosi 2,16 cSt, stopień przereagowania na homopolimer 0,27%, zaś sumaryczny stopień konwersji monomeru na kopolimer szczepiony wynosi 2,3%. Roztwór monomeru nadaje się do dalszych szczepień po ewentualnym uzupełnieniu przereagowanej ilości kwasu akrylowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób prowadzenia kopolimeryzacji szczepionej kwasu akrylowego lub metakrylowego na polimerach ulegających szczepieniu tymi monomerami, **znamienny tym**, że do monomeru, który stosuje się do szczepienia dodaje się związków jodu, najkorzystniej w postaci soli MeJ lub MeJ₂.