



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232336

(11) (B1)

(22) Prihlášené 18 05 83
(21) (PV 3478-83)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 291/18
C 08 F 255/02
C 08 F 259/04

(40) Zverejnené 15 03 84

(45) Vydané 15 07 86

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Spôsob očkovania

Spôsob očkovania olefinicky nenasýteného monoméru pri teplote 0 až 200 °C na makromolekulový substrát vystavený pred očkovania pôsobeniu žiarenia, ešte lepšie kyslíka alebo jeho oligomérov (O_3) sa uskutočňuje tak, že komponentami iniciačného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna dusíkatá látka (NH_3 , NH_4OH , pyridín, di- až polyamíny) a aspoň jedna anorganická zlúčenina vytvorená aspoň z dvoch neprechodných prvkov (H, Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, C, O, S, N, P, Sb, F, Cl, Br, J), napr. NaCl, CO, HCl, HNO_3 atď. V prostredí očkovania sa obvykle používajú aj pomocné látky (regulátory pH a mol. hmotnosti, povrchovoaktívne látky ap.).

Vynález sa týka spôsobu očkovania syntetických i prírodných makromolekulových materiálov olefinicky nenasýtenými monomérmi za spolupôsobenia iniciačného systému vytvoreného z technicky ľahke dostupných organických a anorganických zlúčenín.

Je známe, že očkovanie monomérmi tuhých makromolekulárnych materiálov 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. č. 1 445 350) alebo po rozpustení v benzéne a za spolupôsobenia benzoylperoxidu ako iniciátora (V. Brit. pat. č. 814 393). Podobne možno očkovať vinylchloridom polyetylén rozpustený v monomére pri teplote 80 °C (belgický pat. č. 657 762), ako aj vinylchlorid na kopolymér etylén-vinyl-acetát [Macho V. a kol.: Chem. prům. 27. 131 (1977): čs. autorské osvedčenie 169 972, 174 542]. Nedostatkom je však potreba previesť do roztoku očkovaný substrát a nie príliš vysoký stupeň očkovania.

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 mocenstva vo vysokých koncentráciách, ktoré po nedostatočnom odstránení z produktov znižujú ich stabilitu. Tento nedostatok síce rieši sčasti použitie polyetylénaminov ako aktivátorov rozpadu hydroperoxidických skupín viazaných na polymérne reťazce [Natta a i.: J. Polym. Sci. 34, 685 (1959)], ale sa dosahujú len nízke konverzie.

Významný pokrok predstavuje spôsob očkovania ožiarенých alebo naoxidevaných substrátov monomérmi s využitím iniciačného systému vytváraného navyše aspoň jednou dusíkatou a/alebo aspoň jednou organickou redukujúcou zlúčeninou (čs. autorské osvedčenie 231 123), avšak nevyčerpáva všetky možnosti iniciácie očkovania.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob očkovania olefinicky nenasýteného monoméru alebo zmesi monomérov uskutočňuje pri teplote 0 až 200 °C na makromolekulárny substrát vystavený pred očkovaním pôsobeniu žiarenia a/alebo kyslíka a/alebo oligomérov kyslíka tak, že komponentami iniciačného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna dusíkatá látka a aspoň jedna anorganická zlúčenina vytvorená aspoň z dvoch neprechodných prvkov zo skupiny vodík, lítium, sodík, draslík, horčík, vápnik, bárium, uhlík, dusík, fosfor, antimón, kyslík, síra, fluór, chlór, bróm a jód, pričom očkovanie sa uskutočňuje spravidla za prítomnosti pomocných látok.

Výhodou spôsobu očkovania podľa tohto vynálezu je široká surovinová a technická dostupnosť anorganických i organických komponentov iniciačného systému, ďalej vysoká očkovačnosť a nízka homopolymerizačná účinnosť. Výhodou je tiež jednoduchosť uskutočnenia očkovania v akomkoľvek meradle, ľahké odstránenie zvyškov iniciačného systému zo surových produktov očkovania, a tým aj vysoká stabilita získaných produktov a ďalších výrobkov na ich báze. V neposlednom rade je to možnosť uskutočňovať proces očkovania v širokom rozsahu teplôt a na bežných polymerizačných zariadeniach.

Očkovanie monomérov sa podľa tohto vynálezu uskutočňuje pri teplotách 0 až 200 °C v bleku, v roztoku, v suspenzii alebo v emulzii, kontinuálne, polokontinuálne alebo pretržite. Pritom 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 olefinových diénov.

Očkovaný makromolekulový substrát tvorí syntetický homopolymér, kopolymér, produkty polyadície a polykondenzácie, ako aj prírodné polyméry ako napr. prírodné vlákna.

Na celý makromolekulový substrát alebo jeho časť sa pred očkovaním pôsobí žiarením, hlavne gama lúčmi, ultrafialovými lúčmi, nízko-plotnou plazmou ap., za prítomnosti vzduchu alebo kyslíka, resp. kyslíkobsahujúcim plynom, zvlášť s atómovým kyslíkom a najmä jeho známymi oligomérmi [Rezumovskij S. D.: Kislород - elementarnyje formy i svoystva, Izdatel'stvo Chimija, Moskva (1979); Ozon i ego reakcii s organičeskimi soedinenijami, Izdatel'stvo Nauka (1974)]. Z technicko-ekonomického hľadiska k najvhodnejším spôsobom patrí ozonizácia substrátu kyslíkom 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, alkoholymíny, azíny ap. Sem patrí aj amoniak ako taký, ale aj vo forme vodného roztoku, teda hydroxid amónny a uhličitán i hydrouhličitán amónny.

Ako anorganické zlúčeniny sa rozumejú zlúčeniny, vytvorené aspoň z dvoch neprechodných prvkov periodického systému, napr. chlorid sodný, oxid uhoľnatý vytvorené z dvoch prvkov, ďalej chlorid amónny, tiosíran sodný vytvorené z troch prvkov ap.

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

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

P r í k l a d 1

Do hrubostenných sklenených skúmaviek o objeme po 125 cm^3 vložených do púzdra z nehrdza-vejúcej ocele s mosadzným uzáverom sa dávkuje po 50 g destilovanej vody, 0,25 g emulgátora na báze sodnej soli alkylaulfónových kyselín (Mersolat H) vo forme vodného roztoku o konc. 1 % hmot., ďalej 10 g oxidovaného, resp. ozonizovaného práškoveho polyetylénu zrnienia $1 \cdot 10^{-3}$ až $3 \cdot 10^{-1} \text{ mm}$ s obsahom peroxidických, resp. hydroperoxidických skupín $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ polyetylénu.

Potom sa pridá anorganická zlúčenina vytvorená z neprechodných prvkov a po odstránení vzduchu sa pridá amoniak alebo hydroxid amónny obvykle o koncentrácii 26 % hmot. a tiež 20 g vinylchloridu. Nato sa skúmavky vložia do špeciálneho otáčajúceho sa rámu ponoreného do vyteperovaného vodného kúpeľa na teplotu $50 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Rýchlosť otáčania je 35 min^{-1} a doba polymerizácie, resp. očkovania 20 h. Po tejto dobe sa skúmavky vyberú, schladia, neskonvertovaný vinylchlorid sa "odplyní" a získaný surový predukt sa odsaje na filtračnom kelímku, kde sa premyje destilovanou vodou a potom sa vysuší do konštantnej hmotnosti v sušiarňi pri teplote $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Napriek tomu, že sa použije emulgátor, avšak v nižšej koncentrácii, v surovom produkte prakticky nie je emulzia a taktiež ani vo filtráte.

Konverzia vinylchloridu sa vypočíta z prírastku hmotnosti polyméru a výtazok očkovania zo skonvertovaného vinylchloridu sa zisťuje extrakciou vysušeného produktu v cyklohexanóne počas 30 h pri teplote miestnosti. Na porovnanie ako referenčné pokusy sa ešte robí očkovanie polyetylénu za inak podobných podmienok, ale s vylúčením ako amoniaku, resp. hydroxidu amónného, tak aj ďalších anorganických zlúčenín. Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1.

T a b u l k a 1

Množstvo NH_3 (ako 100%-ný) (g)	Anorganická zlúčenina druh	množstvo (g)	Konverzia vinylchloridu (%)	Výťažok očkovania (%)
0	-	-	0,1	-
0,26	-	-	0,5	-
0,86	-	-	2,2	-
0,86	NaCl	0,30	76,4	68,1
0,26	NH_4Cl	0,80	31,4	75,9
0	NH_4Cl	0,80	2,1	-
0,26	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,30	19,7	45,2
0,26	Na_2S	0,30	14,1	55,4
0,26	KBr	0,60	10,7	55,2
0,26	KJ	0,80	25,8	54,8

P r í k l a d 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale okrem 0,26 g NH_3 (počítané ako látka čistoty 100%) sa ako anorganická zlúčenina, vytvorená z neprechodných prvkov, použije oxid uhoľnatý, ktorým sa prefúka obsah skúmavky pri teplote miestnosti a ponechá do pretlaku 0,1 MPa. Konverzia vinylchloridu počas 20 h polymerizácie pri teplote 50 °C dosiahne 41,0 % a zo skonvertorovaného vinylchloridu se ho na polyetylén naočkuje (naštípi) 62 %.

P r í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa mení obsah amoniaku a ako anorganické zlúčeniny sa použijú anorganické kyseliny. Dosiahnuté výsledky sú shrnuté v tabuľke 2.

T a b u l k a 2

Množstvo NH_3 (ako 100%-ný) (g)	Anorganická zlúčenina druh	množstvo (g)	Konverzia vinylchloridu (%)	Výťažok očkovania (%)
0	HNO_3	0,20	4,4	13,6
0,26	HNO_3	0,20	22,4	75,7
0,26	HCl	0,10	29,6	79,0

P r í k l a d 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale namiesto emulznej polymerizácie sa očkovanie vinylchloridom uskutočňuje v podmienkach suspenznej polymerizácie. Ako dispergátor sa použije metylhydroxypropylcelulóza (Metocel 50 F) v množstve 0,25 g na 10 g naoxidovaného polyetylénu, ďalej 0,30 g chloridu sodného, 0,86 g amoniaku (ako 100%-ný), 50 g vody a 20 g vinylchloridu. Pri teplote 50 °C sa počas 20 h dosiahne konverzia 47,5 % a výťažok očkovania 61,3 %.

P r í k l a d 5

Postup je podobný ako v príklade 1, ale oxidovaný polyetylén sa očkuje vinylchloridom s použitím iných dusíkatých báz než amoniaku, alebo hydroxidu amónneho. Tak použitím 0,30 g NaCl a 1,0 g pyridínu sa počas 20 h dosiahne konverzia vinylchloridu 11,2 % a výťažok očkovania 75,9 %.

P r í k l a d 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že ako makroiniciátor očkovania sa použije oxidovaný suspenzný polyvinylchlorid o K hodnote 70, obsahu peroxidických skupín $35,2 \cdot 10^{-3}$ mol/kg polyvinylchloridu a očkujúce monoméry sú metylmetakrylát alebo styren. Použitím 10 g oxidovaného polyvinylchloridu, 10 g monoméru, 0,30 g NaCl, 0,26 g NH_3 (ako 100%-ná látka), 0,25 g Mersolatu H a 50 g vody sa po 5 h polymerizácie izoluje tuhá fáza z emulzie homopolyméru odsatím surového produktu na filtračnom kelímku. Pri použití styrenu ako monoméru je v získanom produkte 36,3 % očkovaného alebo homopolymerizovaného styrenu. Extrakciou v benzéne počas 30 h pri laboratórnej teplote je z uvedeného množstva 65,7 % naočkovaného na polyvinylchlorid. Pri použití metylmetakrylátu sú tieto hodnoty 40,9, resp. 76,3 %.

P r í k l a d 7

Postupuje sa ako v príklade 6, ale ako makromolekulový substrát sa použije ozonizovaný suspenzný kopolymér vinylchlorid-propylén o K hodnote 58 s obsahom 3,6 % hmot. zakopolymerizovaného propylénu. Množstvo peroxidických skupín v substráte je $53,8 \cdot 10^{-3}$ mol/kg kopolyméru. Použije sa 5 g makroiniciátora, 0,25 g Mersolátu H, 0,30 g NaCl, 0,86 g NH_3 (ako 100%-ný) a 10 g styrenu. Po 18 h polymerizácie pri teplote 50°C sa z reakčného produktu oddelí tuhá fáza s obsahom 50,2 % naočkovaného alebo homopolymerizovaného styrenu odsatím na filtračnom kelímku. Extrakciou v benzéne počas 30 h pri laboratórnej teplote sa zistí, že z tohto množstva je 62,1 % naviazaného na použitý substrát.

P r í k l a d 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto sklenenej skúmavky opatrenej púzdom z nehrdzavejúcej ocele a mosadzného uzáveru sa používa kyveta z nehrdzavejúcej ocele o objeme 300 cm^3 . Za prítomnosti 0,85 g amoniaku (ako látka čistoty 100%), 1,6 g chloridu amónneho, 10 g ozonizovaného polyetylénového prášku, 20 g vinylchloridu a 100 g vodného roztoku Mersolatu o konc. 0,5 % hmot. sa pri teplote očkovania $50 \pm 0,1^\circ\text{C}$ počas 20 h dosiahne konverzia vinylchloridu 14 % a výťažok očkovania 18 %. Naproti tomu za inak podobných podmienok, ale navyše s prísadou 0,005 g kryštalického síranu meďnatého, sa dosiahne konverzia vinylchloridu 58 % a výťažok očkovania 64 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob očkovania olefinicky nenasýteného monoméru alebo zmesi monomérov pri teplote 0 až 200°C na makromolekulárny substrát vystavený pred očkovaním pôsobeniu žiarenia a/alebo kyslíka a/alebo oligomérov kyslíka, vyznačujúci sa tým, že komponentami iniciačného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna dusíkatá látka a aspoň jedna anorganická zlúčenina vytvorená aspoň z dvoch neprechodných prvkov zo skupiny vodík, lítium, sodík, draslík, horčík, vápnik, bárium, uhlík, dusík, fosfor, antimón, kyslík, síra, fluór, chlór, bróm a jód, pričom očkovanie sa uskutočňuje spravidla za prítomnosti pomocných látok.

2. Spôsob očkovania podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že komponentom iniciačného systému v prostredí očkovania je aspoň jedna organická dusíkatá látka, s výhodou organické diamíny

až polyamíny a/alebo aminiak, s výhodou hydroxid amónny, v množstve 0,5 až 30 % hmot., počítané na očkovací monomér alebo monoméry.

3. Spôsob očkovania podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že anorganickou zlúčeninou, vytvorenou z neprechodných prvkov sú anorganické soli, s výhodou halogenidy alkalických kovov, tiosířany a amónne soli.

4. Spôsob očkovania podľa bodu 1, 2 a prípadne 3, vyznačujúci sa tým, že anorganickou zlúčeninou sú oxid uhľnatý a/alebo anorganické kyseliny, s výhodou kyselina dusičná a kyselina chlórovodíková.