

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228123
(11) (B2)



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 17 12 79

(21) [PV 8863-79]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 22 12 78
[7812529] Nizozemsko

(40) Zveřejněno 24 08 83

(45) Vydáno 15 07 86

(51) Int. Cl.³
C 08 L 35/00
C 08 J 3/00

(72)

Autor vynálezu

HESLINGA ADOLF, PIJNACKER, GREIDANUS PIETER JAN, LEIDEN
(Nizozemsko)

(73)

Majitel patentu

NEDERLANDSE CENTRALE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-
-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK, HAAG (Nizozemsko)

(54) Slitina polymerů a způsob její výroby

1

Vynález se týká slitiny polymerů, stabilní a homogenní do vysokých teplot a způsobu její výroby.

Byla již navržena výroba polymerů absorbujících vlhkost a/nebo výrazně bobtnajících, z nenasyčených karboxylových sloučenin, například anhydridu kyseliny maleinové, polymerací karboxylového monomeru se síťovacím činidlem, například nenasyčenou polyetylenovou sloučeninou. Polymerů tohoto druhu bylo použito jako syntetické klovatiny pro výrobu lepivých nebo gelovitých vodních směsí.

Jak známo, je možno s výhodou použít určitých slabě zesíťovaných polymerů s velkým počtem hydrofilních jednotek pro absorpci a vázání kapaln. Takovéto polymery, například mírně zesíťované, částečně hydrolyzované polyakrylamidy, byly doporučeny jako složky výplňkových materiálů pro plenky na jedno použití, výplně postelí a jiných podobných hygienických prostředků, vzhledem k jejich schopnosti zadržovat mnohem více vodní kapaliny pod tlakem, než stejné množství celulózové vaty nebo podobného materiálu. Při určitém použití takovýchto výrazně vodou bobtnatelných polymerů však vznikaly obtíže při uložení polymerů po jeho nasycení vodní tekutinou. Bylo by žádoucí mít k dispozici výrazně vo-

2

dou bobtnatelný, ve vodě nerozpustný polymer ve tvaru vláken.

Kromě toho je obecně žádoucí mít k dispozici polymery s nastavitelnou absorpční kapacitou vlhkosti.

Dále jsou známy vodou bobtnatelné a/nebo vodou absorbující látky obdržené jinými síťovacími reakcemi, jako například reakcí mezi polyzokyanáty a polyoly. Kromě toho bylo vyvinuto mnoho umělých hmot citlivých na vlhkost nebo bobtnatelných na bázi ve vodě rozpustných polymerů, jako kyseliny polyakrylové, polyakrylamidu a jejich derivátů, kombinovaných buď s přírodními hydrofilními polymery, jako škrobem, celulózu a jejich deriváty, nebo bez nich.

Tyto látky jsou známy jako syntetické hydrogely. V mnoha případech se vyrábí ve formě prášků, vláken, granulátů, fólií a tak dále. Jsou mimo jiné používány i pro lékařské a sanitární účely.

Tyto látky, stejně jako mnoho jiných známých ve vodě rozpustných nebo vodou rozložitelných obalových materiálů, mají značné nedostatky. Zejména zpracovatelnost při vyšších teplotách (od 120 do 200 °C), běžných při zpracování termoplastů, často vyvolá velké obtíže. K tomu dochází zejména tehdy, když jsou zahřáty na zvýšenou teplotu polymery s bočními skupinami. Síťova-

cí reakce často způsobí ztrátu původně termoplastického charakteru, takže kontinuální zpracování při vysokých teplotách se stane velmi obtížným nebo zcela nemožným.

Na druhé straně je u mnoha hydrofilních polymerů rozmezí tání nebo měknutí ve většině případů — jako u polyvinylalkoholu, celulózy, škromu a derivátů — velmi rozsáhlé, nebo vůbec žádné. V těchto případech nelze použít běžných způsobů zpracování termoplastů, nebo jen s velkými obtížemi.

Kromě toho dochází běžně k síťovacím reakcím nebo k dehydrataci, čímž se původní struktury ireverzibilně změní.

Z výše uvedeného vyplývá, že se jeví potřeba syntetických polymerů s hydrofilními vlastnostmi (škrob, bílkoviny, celulóza), které lze připravit a zpracovat podle existujících způsobů zpracování termoplastů (vytlačováním, lisováním, vstříkáváním, vytlačováním fólií, kalandrováním a tak dále, aniž by během nich došlo k nevhodným ireverzibilním změnám nebo reakcím.

Účelem tohoto vynálezu je vypracování postupu přípravy hydrofilních syntetických polymerů, jejichž použitím jsou nedostatky dosud známých postupů přípravy účinně vyloučeny.

Podstata slitiny polymerů podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z první složky tvořené kopolymerem maleinanhydridu s monomerem zvoleným ze skupiny zahrnující styren a metylvinyléter s obsahem 95 až 20 molárních procent anhydridových skupin, jejichž zbývající část byla protolyzována za účelem vnesení vodíkových atomů, jakož i druhé složky tvořené polymerem ze skupiny zahrnující polyvinylacetát, estery celulózy, polyakryláty a polymetakrylát, přičemž obě složky jsou ve slitině zastoupeny v množství odpovídajícím hmotnostnímu poměru první složky ke druhé v rozmezí 0,01 až 100, molekulová hmotnost každé ze složek je v rozmezí řádů 10^4 až 10^6 a složky jsou spojeny vodíkovými můstky.

Podstata způsobu přípravy slitiny polymerů podle vynálezu spočívá v tom, že se nejdříve připraví roztok první složky v organickém rozpouštědle, k němuž se pak přidá druhá složka, přičemž první složka se částečně nebo úplně protolyzuje před nebo po přidání druhé složky působením protolyzačních činidel, načež se odstraní rozpouštědlo, přičemž jak první složka, tak i druhá složka mají molekulární hmotnost řádu 10^4 až 10^6 .

Všeobecně má první složka vysoce polární charakteristiku, přesto však je nerozpustná ve vodě. Působením vody však v závislosti na hodnotě pH a teplotě přechází v polymer rozpustný ve vodě v důsledku vzniku volných karboxylových skupin nebo karboxylátových iontů. Rozpustnost ve vodě je funkcí hodnoty pH.

Pro požadované účely musí mít jak první

složka, tak i druhá složka molekulární hmotnost dosahující řádově alespoň 10^4 .

Velice významným aspektem tohoto vynálezu při přípravě této homogenní slitiny polymerů je skutečnost, že obecně vyjádřeno, vysokomolekulární látky různé chemické struktury nejsou buď vůbec, nebo jen sotva homogenně mísitelné ve všech poměrech. Příprava homogenních slitin polymerů je všeobecně nemožná nebo velice obtížná. Bylo překvapivě zjištěno, že kopolymer styrenu a anhydridu kyseliny maleinové jako první složka a polyvinylacetát, triacetát celulózy, acetobutyráť celulózy, polyetylakrylát nebo polymetylmetakrylát jako druhé složky jsou mísitelné ve všech poměrech pod určitou teplotou.

Toto je zapříčiněno mírnou interakcí mezi druhy polymerů představujících první a druhou složku slitiny polymerů podle tohoto vynálezu. Při určité teplotě však dochází k segregaci nebo oddělení fází. Tato teplota se nazývá teplotou kritickou T_c , a je funkcí molekulární hmotnosti složek a vzájemného poměru hmotností.

Navíc bylo zjištěno, že mísitelnost při vysokých teplotách (100 až 200 °C) je regulovatelná zvýšením fyzikální interakce (asociace) polymerových komponent.

Tato zvýšená interakce může být uskutečněna částečnou hydrolýzou (obecně protolýzou) první složky, a to před nebo po přidání druhé složky. Protolýza vytváří karboxylové skupiny v první složce, které vytvářejí vodíkové můstky pro asociaci první a druhé složky.

Je důležité, aby se provedla příprava nebo protolýza první složky po jejím rozpuštění v organickém rozpouštědle za účelem zajištění homogenní reakce. Z polymerů použitých jako druhé složky ve slitině polymerů podle vynálezu jsou zejména vhodné polymery s esterovými bočními skupinami, jako polyvinylacetát, estery celulózy, polyakryláty nebo/a polymetakryláty.

Názorným příkladem polymerových slitin podle tohoto vynálezu je slitina sestávající z kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové (první složka) a polyvinylacetátu (druhá složka). Na této slitině budou demonstrovány hlavní účinky vynálezu, takzvané slévání v rozpouštědle.

Příkladně provedení vynálezu je znázorněno na výkresech, kde na obr. 1 je graf zvýšení kritické teploty oddělování T_c pro směs polyvinylacetát/styren maleinanhydrid jako funkce koncentrace vody a doby protolýzy a teploty, na obr. 2 je graf zvýšení kritické teploty oddělování T_c jako funkce doby protolýzy při 75 °C v roztocích, obsahujících stejné hmotnostní díly polymerních komponent, tvořících slitinu polymeru podle vynálezu a na obr. 3 je graf bobtnatelnosti polymerních slitin podle vynálezu.

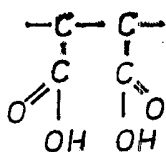
Způsob odpařování rozpouštědla nebo sušení tvoří důležitou součást tohoto vynále-

zu. Měl by být proveden tak, aby byla zachována výše uvedená zvýšená interakce. Postupné způsoby přípravy jsou tyto:

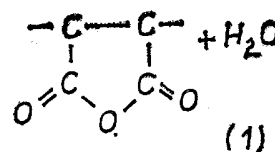
Směs obou polymerů, to je kopolymeru styrenu anhydridu kyseliny maleinové a polyvinylacetátu se připraví z roztoku, například v butanonu (metyletyketonu). Předtím je připraven odděleně kopolymer takzvanou polymerací v roztoku, a to z alkenů, například styrenu, a anhydridu kyseliny maleinové, nebo je rozpuštěn již jako hotový polymer. Po provedené polymeraci do dané molekulární hmotnosti je provedena částečná protolýza přidáním určitého množství vody nebo alkoholu k roztoku polymeru. Protolýza se urychlí zahřátím a katalyzátory. Proto stále zahřívání roztoku styrenu a anhydridu kyseliny maleinové zvyšuje kritickou teplotu.

Po protolýze se přidá k roztoku polyvinylacetát, buď v pevné formě nebo jako roztok v butanonu, načež dojde k promísení.

Přestože koncentrace roztoku není podstatná, je z praktických důvodů připravován roztok s asi dvaceti procenty obsahu polymeru. Použitý způsob rozpouštění má hlavní význam pro dosažení optimálního stupně homogenizace. Asociace obou druhů



od 120 °C
a výše
v suché atmosféře
----->



Výsledkem je snížená asociace, a může opět dojít k oddělení fází.

Z tohoto důvodu by sušení mělo probíhat za velice specifických podmínek. Bylo překvapivě zjištěno, že za určitých podmínek sušení nedojde ke snížení, ale spíše ke zvýšení.

(3) Sušení je též možno kombinovat s hydratací nebo hydrolýzou.

Zvýšení obsahu vody nastává též během

Teplota

Roztok polyvinylacetátu s kopolymerem styrenu a anhydridu kyseliny maleinové při 20 °C s kritickou teplotou například 100 °C	50	80	100	120	150	170 °C
	čirý	→ zakalený	→ čirý	→ suchý	konečný produkt	

Kritická teplota stoupá jako výsledek rychlé protolýzy vodou nad teplotou 100 °C.

(4) Kromě důvodu uvedeného v bodu 3 je jasné, že všechny druhy přidávaných látek s reaktivními funkčními skupinami, jako na-

polymerů (první a druhé komponenty) v roztoku umožňuje dosažení efektu slévání v krátké době v maximálním a účinném rozsahu. Stupeň asociace první a druhé komponenty byl zvýšen částečnou hydrolýzou (protolýzou) kopolymeru, jako bylo popsáno.

Tuhá homogenní slitina polymerů pak může být získána sušením, při němž je rozpouštědlo odpařeno (destilováno) v uzavřeném systému při teplotě v rozmezí od 100 do 200 stupňů Celsia (obecně 130 až 160 °C).

Destilace nebo sušení může být urychleno snížením tlaku (například od 1,33 kPa do 66,66 kPa). Sušení se provádí v uzavřeném systému z těchto důvodů:

(1) Regenerace (znovuzískání) rozpouštědla.

(2) Sušení by mělo proběhnout v atmosféře o určitém stupni vlhkosti. Naprosto suché okolí by mělo být vyloučeno. Důvodem pro tento požadavek je skutečnost, že kopolymer s anhydridovými skupinami, které jsou hydratovány nebo hydrolýzovány zcela nebo částečně, se dehydratací přemění na strukturu cyklického anhydridu, což je zvrátaná reakce:

sušení, protože butanon vře při 80 °C a voda při 100 °C, a tudíž, dochází k určitému frakcionování.

V kombinaci s rychlým zvýšením teploty během sušení nastává rychlá přeměna anhydridových skupin na karboxylové v uzavřeném systému.

Vztah mezi teplotou a stavem pryskyřice má v sušící aparatuře tento průběh:

Koncentrace H₂O stoupá →

příklad alkoholy, mohou být chemicky vázány během sušení pomocí zbytkových anhydridových skupin. Podle reakční rovnice uvedené níže dochází během sušení při zvýšené teplotě k rychlé protolyzační reakci v aparatuře, kterou vzniká poloester.

Tento nový druh polymerových slitin podle tohoto vynálezu může být zpracován použitím běžných postupů při vytlačování z taveniny, jakož i zařízení nebo postupů pro odlévání z organických rozpouštědel. Fólie je možno vyrábět podle známých postupů na vyfukování fólií. Výtlačky a granuláty lze obdržet standardními postupy.

Vlákna je možno vyrobit běžnými postupy, například monofilu z taveniny suchými nebo mokkými zvláknovacími postupy na základě přímé koagulace z organických rozpouštědel ve vodě nebo vodných roztocích.

Všechny nové kompozice podle tohoto vynálezu mají tu výhodu, že jsou vytlačitelné z taveniny, buď samy o sobě, nebo v kombinaci s vhodnými změkčovadly, za které je možno v tomto případě označit látky přiměřeně snášenlivé se směsí polymerů, které nezpůsobují nežádoucí vznik exudátů, oddělování fází, vznik reakcí a tak dále.

Polymerní látka obsahuje současně hydrofóbní i hydrofilní skupiny. Toto se projevuje v typické charakteristice těchto druhů polymerních slitin, to je jejich bobtnatelnost, zvláště ve vodě. Bobtnatelnost ve směších polymerů vede k smísení polymerních složek v molekulárním měřítku (= legování) a dále k silné interakci mezi různými druhy polymerů.

Polymerní slitina má kromě toho vlastnosti polyanhydridových pryskyřic. Přítomnost anhydridové skupiny způsobuje, že slitina je reaktivní i v tuhé formě, takže je zde možnost sekundárních chemických reakcí.

Jsou možné reakce například s vodou, alkoholy, amoniakem, aminy, epoxy-sloučeninami a podobně [viz reakční rovnici (2) uvedenou výše]. Bylo použito sekundárních reakcí za účelem zlepšení zpracovatelnosti slitiny během zpracování (srovnej vytlačování).

K roztoku polymerů před sušením bylo přidáno několik procent mastného alkoholu, jako například stearylalkoholu. Vytvořené stearylestery působí jako vnitřní, neodlučující se mazadla během zpracování.

Tímto způsobem byl umožněn vznik velkého množství obměn jak z hlediska chemických, tak i z hlediska fyzikálních vlastností (srovnej sekundární reakce). Jak hydrofilní, tak i hydrofóbní charakteristiku je tedy možno zvýšit nebo potlačit.

Toto platí zvláště pro reakci s vodou. Slitiny polymerů jsou za sucha stabilní. Totéž obecně platí tehdy, když jsou látky skladovány za normálních atmosférických podmínek s ohledem na teplotu a relativní vlhkost (50 až 60 procent).

Při delším vystavení působení vzduchu s vysokým obsahem vlhkosti nebo přímým stykem s vodou, dochází k postupné konverzi anhydridové skupiny na strukturu volné dikarboxylové kyseliny. Polarita (hydrofilní charakter) se tak zvýší, zatímco modul (křehkost), měřený za sucha, současně též vzrůstá. Jako výsledek reakce polyanhydri-

du na polykyselinu nebo polyelektrolyt nebude látka vlastností stabilního hydrogelu. Stupeň nabobtnání ve vodě je funkcí stupně ionizace slitiny polymerů (poměru polymerů) a pH vodního prostředí. Maximální bobtnání nastává například při pH = 6 až 8, a minimální bobtnání při pH = 2 až 3 (v tlumivém roztoku). Tento jev je reverzibilní a srovnatelný se známým chováním bílkovin, jako želatiny, keratinu a podobně ve vodě.

Podle toho má hydrogel charakteristické vlastnosti polyelektrolytu a může též působit ve formě hydrogelu jako iontoměnič, který váže ionty kovů s větším počtem valencí, jako vápníku, mědi, zinku a kadmia. Hydrogely a xerogely vyrobené hydrolyzou ze slitiny polymerů jsou stabilní vzhledem k rozsáhlé interakci druhé složky s hydrolyzovanou nebo ionizovanou první složkou.

Velmi rychlá konverze slitiny polyanhydridového polymeru na hydrogelový polyelektrolyt může být provedena silnými zásadami, jako hydroxidem sodným nebo draselným, zvláště pak amoniakem, vodnými roztoky amoniaku a organickými aminy. K síťování dochází při reakcích s bi- nebo polyfunkčními sloučeninami, jako glykoly, diaminy, polyaminy atd. Stupeň bobtnání hydrogelů je možno měnit jejich modifikacemi, které jsou výsledkem reakcí s mono i vícefunkčními reaktivními sloučeninami.

Slitiny polymerů podle tohoto vynálezu mohou sloužit k výrobě syntetických produktů s rozmanitými vlastnostmi.

Látka může mít tvar zrnitý, vláknitý, foliový, práškový a jiný známý v technologii zpracování polymerních látek. Zvláště významnou je přeměna v látky s vlastnostmi hydrogelů (nebo s vlastnostmi polyelektrolytů) působením vody.

Zvláště důležité je použití vláknité nebo práškové látky ve formě polyelektrolytu nebo soli pro absorpci vlhkosti.

Je též možné použití hydrogelů vzniklých sekundárními reakcemi při běžných postupech jako iontoměničů.

Jak bylo výše uvedeno, směsi polymerů jsou přivedeny k bobtnání za přítomnosti vody po jejich zreagování s amoniakem a organickými nebo anorganickými zásadami.

Tak jsou slitiny polymerů zejména vhodné pro výrobu směsí polymerů pro pravidelné uvolňování aktivních složek, například působením vody. Jak rychlost, tak i stupeň bobtnání ovlivní rychlost odvádění aktivních složek, čímž umožňuje řízené odvádění. Rychlost odvádění je samozřejmě též funkcí tvaru a rozměru částic směsí polymerů (zrna, prášky, fólie, vlákna a tak dále). Aktivní látky mohou obsahovat takové produkty jako insekticidy, fungicidy, herbicidy, obecně biocidy, feromony a tak dále, repelenty pro škůdce, nemoci rostlin nebo ohrožení rostlin hmyzem a/nebo jinými škodlivými organismy. Jiná možnost je řízené od-

vádění farmakologicky aktivních látek. Jestliže slitiny polymerů jsou připravovány ve vláknité formě, mohou být konvertovány po sekundární reakci zpracováním amoniakem, aminy, volnými zásadami, a tak dále na vlákna o vysoké bobtnatelnosti nebo absorbovatelnosti vlhkosti ve vodě.

Dohotovená, ve vodě nerozpustná a vodou bobtnatelná vlákna jsou vhodná pro mnoho účelů. Tato vlákna mohou být v první řadě použita při výrobě absorpčních vrstev u zdravotnického materiálu.

Vynálezu lze stejně použít ve formě fólií, filmů nebo tenkých listů či pásků a tak dále. Bobtnatelnost nebo absorpční schopnost je v první řadě funkcí vzájemného poměru obou polymerů ve slitině. Zvýšená koncentrace první složky zvyšuje bobtnatelnost po sekundární hydrolyze a/nebo ionizaci na hydrogelovou strukturu.

Během přípravy slitiny polymerů je též možno přidávat plnidla, jako saze, křídou, vlákna a tak dále.

Přidání pěnidla během přípravy může být taktéž výhodné za účelem získání porézní struktury.

Vynález též zahrnuje nové slitiny polymerů, odolné vůči vysokým teplotám a homogenní, zhotovené z první komponenty, tvořené jedním nebo více polymerů o vysoké molekulární hmotnosti, a druhé komponenty tvořené jedním nebo více polymerů o vysoké molekulární hmotnosti, schopných interakce s vodíkem, v nichž obě složky jsou vzájemně spojeny vodíkovými můstky celkovou nebo částečnou protolýzou první komponenty.

Nové slitiny polymerů podle tohoto vynálezu obsahují jako první složku jeden nebo více kopolymerů o vysoké molekulární váze, a to nenasyčeného alkenového monomeru a maleinanhydridu, a jako druhou složku polymerů obsahující esterové skupiny.

První složka ve slitině polymerů podle tohoto vynálezu je obvykle kopolymer styrenu a maleinanhydridu, zatímco druhou složku obvykle tvoří polyvinylacetát, ester celulózy, polyakrylát nebo polymetakrylát.

Kromě toho může slitina polymerů podle tohoto vynálezu obsahovat přídatnou složku a/nebo látky. Příkladem přídatné složky může být buď aktivní látka jako insekticid, fungicid, herbicid a podobně, nebo reaktivní složka pro modifikaci slitiny polymerů během její přípravy, případně pěnidlo. Jako přídatné látky slitiny je možno přidat plnidlo jako saze, křídou, vlákna a podobně.

Příklad 1

Příprava kopolymeru styren-maleinanhydrid v metyletylketonu jako rozpouštědla (to je polymerace v roztoku). V nádobě o objemu 50 l se postupně smísí tyto látky: 30 litrů (25 kg) metyletylketonu (butanonu), 3120 g styrenu, 3000 g maleinanhydridu a

7,5 g azo-bis-isobutyronitrilu jako katalyzátoru. Nádoba je opatřena vyhřívacím pláštěm, teploměrem, míchačkou a tepelným jističím zařízením. Obsah se za stálého míchání zahřívá a po určité době se udržuje na určité teplotě.

Příklad režimu zahřívání

Zahřívání do 60 °C po dobu 1 hodiny, potom udržování na teplotě 60 °C po dobu 2 hodin, poté udržování na teplotě 70 °C po dobu 1 hodiny a konečně udržování na teplotě 80 °C po dobu 3 hodin. Úhrnná doba polymerace je cca 7 hodin. Viskozita cca 0,045 Pas. Obsah tuhých látek cca dvacet procent. Kritická teplota oddělování $T_c = 41$ °C (měřeno s roztokem polyvinylacetátu; viz příklad 2 a obr. 1). Stupeň polymerace lze měnit změnou koncentrace katalyzátoru a reakční teploty.

Měření vnitřní viskozity umožňuje přibližně určení molekulární hmoty.

Molekulární hmotnost, obecně $m = 10^4$ až 10^5 , 10 000 až 100 000. Tuhý polymer je možno obdržet odpařením rozpouštědla nebo vysrážením v nadbytku metanolu.

Příklad 2

Částečná hydrolyza kopolymeru styren-maleinanhydrid z příkladu 1 v roztoku. Částečná hydrolyza pro zvýšení kritické teploty oddělování T_c .

Kritická teplota oddělování T_c je teplotou přechodu fází a byla naměřena směsním přibližně stejných částí 20% roztoku kopolymeru v butanonu, a roztoku polyvinylacetátu, nebo triacetátu celulózy, nebo acetobutyrate celulózy, nebo polyetylakrylátu (přípraveného v laboratoři), vždy o koncentraci dvacet procent v butanonu. Při kritické teplotě T_c se tato směs náhle zakalila v důsledku oddělování (viz teplota tání, určení teploty varu).

Po ukončení polymerace styren-maleinanhydrid, jak popsáno v příkladu 1, bylo k vzorkům roztoku polymeru přidáno za intenzivního míchání 0,1, 0,5 l a 2 hmotnostních procent vody (obsah vody v celém roztoku tak obnáší asi 0,1, 0,5, 1 a 2 hmotnostních procent. Tyto roztoky obsahující vodu byly zahřáty po dobu 20 až 30 hodin na 75 stupňů Celsia. Během zahřátí byla určena kritická teplota oddělování T_c pro směsi vzorků a polyvinylacetátový roztok. Rychlost protolýzy a tím zvýšení kritické teploty oddělování T_c je funkcí reakční teploty a koncentrace vody. Obr. 1 znázorňuje protolýzu a tím i zvýšení kritické teploty oddělování T_c pro směs polyvinylacetát/styren-maleinanhydrid jako funkci koncentrace vody a doby protolýzy při 75 °C. Závislost teploty na zvýšení kritické teploty oddělování T_c byla demonstrována faktem, že pro směs polyvinylacetát/styren-maleinanhydrid byla

zjištěna kritická teplota oddělování $T_c = 100^\circ\text{C}$ v butanonu po 40 dnech skladování roztoku styren-maleinanhydrid s jedním procentem vody při 20°C , zatímco při použití roztoku styren-maleinanhydrid se dvěma procenty vody a při zahřátí na 75°C bylo dosaženo kritické teploty oddělování $T_c = 100^\circ\text{C}$ již po 8 hodinách.

V různém čase, po zahřátí na 75°C a tím při různé době protolýzy byly míseny vzorky roztoku kopolymeru, obsahující jedno procento hmotnostního procenta vody s dvacetiprocentními roztoky triacetátu celulózy, popřípadě acetobutyrátu celulózy a polyethylakrylátu, načež byla zjišťována kritická teplota oddělování T_c .

Příklad 3

Příprava slitiny polymerů (poměr 30 : 70).

10 kg dvacetiprocentního roztoku kopolymeru podle příkladu 1 bylo protolýzováno s 10 g vody při cca 75 až 80°C po dobu přibližně 16 hodin. Kritická teplota oddělování T_c pak vzrostla až na 100 až 110°C . S tímto protolýzovaným roztokem kopolymeru byly smíseny v nádobě o obsahu 50 litrů tyto látky:

19,6 kg metyletylketonu, 4,66 kg polyvinylacetátu. Polyvinylacetát je suspenze nebo perličkový polymerát.

Polyvinylacetát (tuhý) byl rozpuštěn za mírného míchání do vzniku čirého roztoku.

Pokus č.	Vsázka kg/h	Teplota stěny $^\circ\text{C}$	Tlak kPa	Výtěžek tuhé slitiny polymeru kg/h	Vzhled slitiny polymeru
1	75	cca 160	40	17	kalná
2	60	cca 160	53,33	14	mírně zakalená
3	60	cca 180	53,33	15	čirá
4	50	cca 180	66,66	12	čirá
5	75	cca 180	26,66	18	mírně zakalená

Obsah tuhých látek výtlačku byl asi 93 procent. Původní kritická teplota oddělování T_c obnášela asi 100°C . Další procento vody bylo přidáno k asi 1000 kg směsi prys-

Pokus č.	Vsázka kg/h	Teplota stěny $^\circ\text{C}$	Tlak kPa	Výtěžek tuhé slitiny polymeru kg/h	Vzhled slitiny polymeru
6 (optimum)	75	cca 160	40	16	čirá
7 (příliš daleko) (T_c opět klesá)	60	cca 190	26,66	15	mírně zakalená (sušení příliš důkladné)

Teplota mísení asi 15 až 20°C , celková hmotnost roztoku slitiny polymerů 34,30 kg, obsah pevných látek dvacet procent. Poměr mísení styren-maleinanhydrid/polyvinylacetát 30 : 70. Je samozřejmě možné provést mísení s určitými roztoky polyvinylacetátu v metyletylketonu. Předem rozpuštěný polyvinylacetát má výhodu rychlého mísení s roztoky kopolymerů. Je samozřejmě možno získat rychle všechny požadované poměry polymerů podle příkladu 3.

Sušení: asi 1000 kg slitiny polymerů podle příkladu 3 bylo sušeno pomocí průmyslového filmového sušícího zařízení. Předtím bylo do tohoto roztoku vmícháno za účelem zlepšení zpracovatelnosti tuhé slitiny při jejím vlastním zpracování přibližně 2 kg stearylalkoholu (jako vnitřního nevydělitelného mazadla; $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$). Před sušením je možno přidat (podle požadavku) řadu různých látek k roztoku slitiny polymerů: zvláčňovačů, mazadel, stabilizátorů, modifikátorů, biologicky aktivních látek, barviv a pigmentů, plnidel a tak dále.

V příkladu 4 je přidáván mastný alkohol, to je stearylalkohol (mazadlo) za účelem zlepšení vlastností suché slitiny polymerů při vytlačování.

Příklad 4

Za použití sušícího zařízení uvedeného v příkladu 3 byly provedeny tyto zkoušky sušení:

kyřic z příkladu 3, a poté bylo 2 hodiny mícháno při zahřátí na 70 až 80°C . Výsledkem byl vzrůst kritické teploty oddělování T_c na více než 140°C .

Tyto příklady jasně ukazují, že homogenní slitina polymeru je získána jen za zvláštních podmínek.

Příklad 5

Počíná se roztokem slitiny polymerů z příkladu 3 byly prováděny zkoušky sušení též v uzavřené válcové sušičce, jejíž kapacita byla mnohem menší. Horizontální seřizení; dva válečky se šroubem. Vsázka asi 7 kg/h (20% roztok); teplota stěny 140 až 150 °C; tlak 40 až 53,33 kPa; výtěžek slitiny polymerů asi 1,5 kg/h; vzhled — mírně zakalený. Výsledná slitina polymerů měla formu nekonečného výtlačku o obsahu pevných látek asi 98 až 99 procent. Zbytkový obsah vlhkosti 0,5 až 1 procento. Výtlaček bylo možno granulovat bezprostředně po ochlazení.

Příklad 6

Zkouška s roztokem slitiny polymerů o kritické teplotě oddělování T_c 80 °C. Sušička podle příkladu 5 byla naplněna roztokem slitiny polymerů, připraveným z roztoku kopolymeru podle příkladu 1 a polyvinylacetátu v poměru 30 : 70. Sušení bylo provedeno za podmínek zkoušky 5 v příkladu 4. Produkt získaný vytlačováním byl nyní zcela bílý, neprůhledný a heterogenního složení (oddělení fází komponent polymeru). Oproti čirým produktům získaným vytlačováním, produkty podle příkladu 6 neobtahnuly.

Příklad 7

Zkouška pro ukázkou zvýšení kritické teploty oddělování T_c během sušení (homogenní a čirý konečný produkt). K roztoku polymeru podle příkladu 1 byla přidána dvě procenta vody (vztaženo na celkovou hmotnost), a směs byla zahřívána po dobu 8 hodin na asi 80 °C. Kritická teplota oddělování T_c nyní obnášela 90 °C. Poté bylo provedeno smísení s polyvinylacetátem a metyletylketonem. Poměr polymerů obnášel 50 : 50. Sušení v přístroji podle příkladu 5 proběhlo za těchto podmínek: vsázka 5 kg/h; teplota 150 stupňů Celsia; tlak 53,33 kPa; výtěžek 1 kg/h; vzhled — bezbarvý až světležlutý, čirý.

Příklad 8

Vlastnosti tuhé slitiny polymerů, připravené podle příkladu 3. Hustota 1200 až 1300 kg m⁻³. Modul pružnosti v závislosti na obsahu vlhkosti a poměru směsi 196,13 až 980,66 MPa (viskózní až tvrdé).

Granulát může být zpracován ve standardních vytlačovacích strojích s odvodem plynu (dvousnekových), umožňujících další snížení obsahu zbytkové vlhkosti nebo rozpouštědla. Tepelná stabilita 1 až 2 hodiny při 150 °C, slabý nárůst viskozity. Při 1

hodině při 190 °C určitý stupeň zesítní; barva zůstává světležlutá. Absorbance vlhkosti při vysoké vlhkosti (stoprocentní relativní vlhkosti); asi 5 procent u slitiny 30/70. Ve vroucí vodě po 1 hodině asi 10 procent. Za normálních podmínek je materiál stabilní a trvale termoplastický.

Příklad 9

Příprava vyfouknuté fólie (ze slitiny polymeru a zvláčňovadla). Roztok slitiny polymeru byl připraven podle popsané metody a ve složení 50/50 styren-maleinanhydrid/polyvinylacetát (1 : 1). Kritická teplota oddělování T_c slitiny polymeru překračuje 120 °C.

Asi 10 procent (vztaženo na obsah sušiny) glycerintriacetátu bylo přidáno před vysušením. Po vysušení podle příkladu 5 byl získán granulát, z něhož byla připravena vyfouknutá fólie podle postupu známého ze stavu techniky.

Vlastnosti fólie: tloušťka 50 až 60 μm, modul pružnosti 196,13 až 294,20 MPa; protažení 200 až 250 procent; namáhání na mezi pevnosti asi 9,8 MPa. Pružnost fólií ze slitiny polymerů je ve velkém rozsahu funkcí obsahu vlhkosti materiálu a/nebo okolí. Citlivost vůči vlhkosti lze regulovat postupy popsanými na základě povahy zvláčňovadel, modifikátorů a podobně.

Příklad 10

Jako příklad 9. Poměr polymerů 30 : 70. Změkčovadla: 5 procent dibutylftalátu (vztaženo na množství polymeru).

Příklad 11

Příprava vláken (zvláknování za mokra). Roztok slitiny polymerů byl připraven v butanonu. Obsah tuhých látek v roztoku přibližně 40 procent. Viskozita roztoku 35 až 40 Pa.s. Při použití známých postupů byl roztok slitiny polymeru zvlákněn ze zvláknovací kapaliny vytlačováním do vody o teplotě asi 20 °C jako koagulační lázně. Zvláknovací tryska je opatřena 15 otvory o průměru 0,05 mm. Vytlačovaný roztok tvořil vlákna ve formě monofilů, která bylo možno kontinuálně navíjet.

Výsledný pramen vláken měl asi 5 až 8 dtex (g/10 000 m) po úpravě při 65 procentech relativní vlhkosti, a obsah vlhkosti se pohyboval mezi 2 až 3 procenty při 20 °C. (dtex — jednotka jemnosti vláken).

Příklad 12

Zkouška zvláknování z taveniny.

Z granulátu získaného podle příkladu 7 byla vyrobena vláknitá slitina polymeru známými postupy zvláknování z taveniny na vhodném zařízení. Vlákna mohou být ioni-

zována dodatečným zpracováním amoniakem nebo organickými aminy, (čímž nabudou vlastnosti elektrolytu), čímž se dá získat vysoká absorbovatelnost vody v závislosti na poměru polymerů. Bobtnatelnost (ΔV) se může pohybovat v rozmezí od 10 až 100 g vody/g slitiny polymerů v deionizované vodě. Ve formě poly-elektrolytu (majícího formu polyiontů) mají vlákna vlastnosti ionto-měníčů.

Příklad 13

Ke dvacetiprocentnímu roztoku slitiny polymeru v butanonu podle příkladu 3 bylo přidáno: 10 procent chloxyvinylfosfátu, počítáno na obsah tuhého polymeru, takže bylo provedeno sušení za podmínek popsaných v příkladu 4, zkouška č. 3. Výsledkem bylo získání 1,6 kg suchého výtlačku, který byl poté granulován. Část granulí byla umleta na prášek. Granule, stejně jako prášek, byly použity jako regulační činidlo, jako například půdní insekticid. Rychlost odvádění aktivní látky lze regulovat částečnou nebo úplnou ionizací slitiny polymerů, například vodou, amoniakem, zásadami nebo jinými protolytickými látkami. Kromě toho rychlost odvádění může být též regulována napravením plochy uvolňovacího povrchu. Jak bylo ukázáno v příkladech 5 a 6, stejně jako v příkladech 2, 3, 4 a 7, homogenní mísení (tedy slévání) je možné jen tehdy, jestliže bylo sušení provedeno při teplotě nižší, než je kritická teplota oddělování T_c směsi polymerů. Homogenita pevné směsi může být zjištěna přeměnou směsi v hydrogel ionizací ve vodě o hodnotě pH 7,0 až 7,5. V homogenních směsích nedojde k nabobtnání.

Příklad 14

Příprava hydrogelu

a) Slitina polymerů připravená podle příkladu 4 (pokus č. 3, 4 nebo 6), může být přeměněna zředěným jednoprocenním amoniakem nebo jinými zásadami v pevný hydrogel.

niakem nebo jinými zásadami v pevný hydrogel.

Příklad: asi 4 gramy produktu získaného vylučováním (destičky o rozměru asi $4 \times 2 \times 0,5$ cm) se ponoří na dobu asi 24 hodin do jednoprocenního roztoku amoniaku. Předběžné bobtnání proběhne asi za 24 hodin. Poté je v bobtnání pokračováno v neutrální vodě, která je doplňována až do dosažení maximálního nabobtnání (konečná pH hodnota je 7,0 až 7,5). U stabilního hydrogelu, maximální nabobtnání v neutrální vodě dosahovalo až přibližně 25- až 30-násobek původní hmotnosti za sucha; obsah vody v hydrogelu obnášel asi 96 až 97 procent (slitina polymerů 30 : 70).

b) Materiál slitiny polymerů byl připraven následovně: roztoky polyvinylacetátu, triacetátu celulózy, polyethylakrylátu (syntetizovaného v laboratoři) a polymethylakrylátu v butanonu jako druhá složka (celkové množství asi 20 procent) byly smíšeny s kopolymerem styren-maleinanhydrid ve formě roztoku v butanonu podle příkladu 1 jako první složkou, která byla částečně protolyzována na hodnoty kritické teploty oddělování T_c nižší než 100°C .

Tuhé slitiny polymerů byly připraveny vysušením příslušné směsi polymerů při teplotě asi 70 až 80°C . Všechny tuhé vzorky byly čiré, nedošlo k oddělení. Z těchto výrobků tuhé slitiny polymerů (filmy o tloušťce asi $0,5$ mm) byly připraveny hydrogely postupem podle příkladu 14a). Rovnovážný příjem vody nebo stupeň bobtnání (ΔV) ve vodě o hodnotě pH asi 7,0 až 7,5 byl měřen jako funkce poměru první a druhé komponenty (obr. 3).

Zvětšení objemu (ΔV) je také funkcí poměru první a druhé složky, stejně jako celé molekulární struktury, obchodní jakosti, fyzikálně chemických vlastností druhé složky. Je jasně ukázáno, že hydrofilnost obchodní jakosti (schopnost pohlcování vlhkosti) různých slitin polymerů je možno regulovat přimísením většího nebo menšího množství první složky do slitiny polymerů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Slitina polymerů, stabilní a homogenní do vysokých teplot, vyznačující se tím, že sestává z první složky tvořené kopolymerem maleinanhydridu s monomerem zvoleným ze skupiny zahrnující styren a metylvinyleter s obsahem 95 až 20 molárních procent anhydridových skupin, jejichž zbývající část byla protolyzována za účelem vnesení vodíkových atomů, jakož i druhé složky tvořené polymerem ze skupiny zahrnující polyvinylacetát, estery celulózy, polyakryláty a polymetakryláty, přičemž obě složky jsou ve slitině zastoupeny v množství odpovídajícím hmotnostnímu poměru od 0,01 až 100, molekulová hmotnost každé ze složek je v

rozmezí řádů 10^4 až 10^6 a složky jsou spojeny vodíkovými můstky.

2. Slitina polymerů podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje přídatnou složku tvořenou pěnídlem.

3. Slitina polymerů podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje přídatnou složku tvořenou aktivní látkou, jako insekticidem, fungicidem, herbicidem a podobně.

4. Slitina polymerů podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje přídatnou složku tvořenou plnidlem, jako sazemí, křídou, vlákny a podobně.

5. Způsob přípravy slitiny polymerů podle

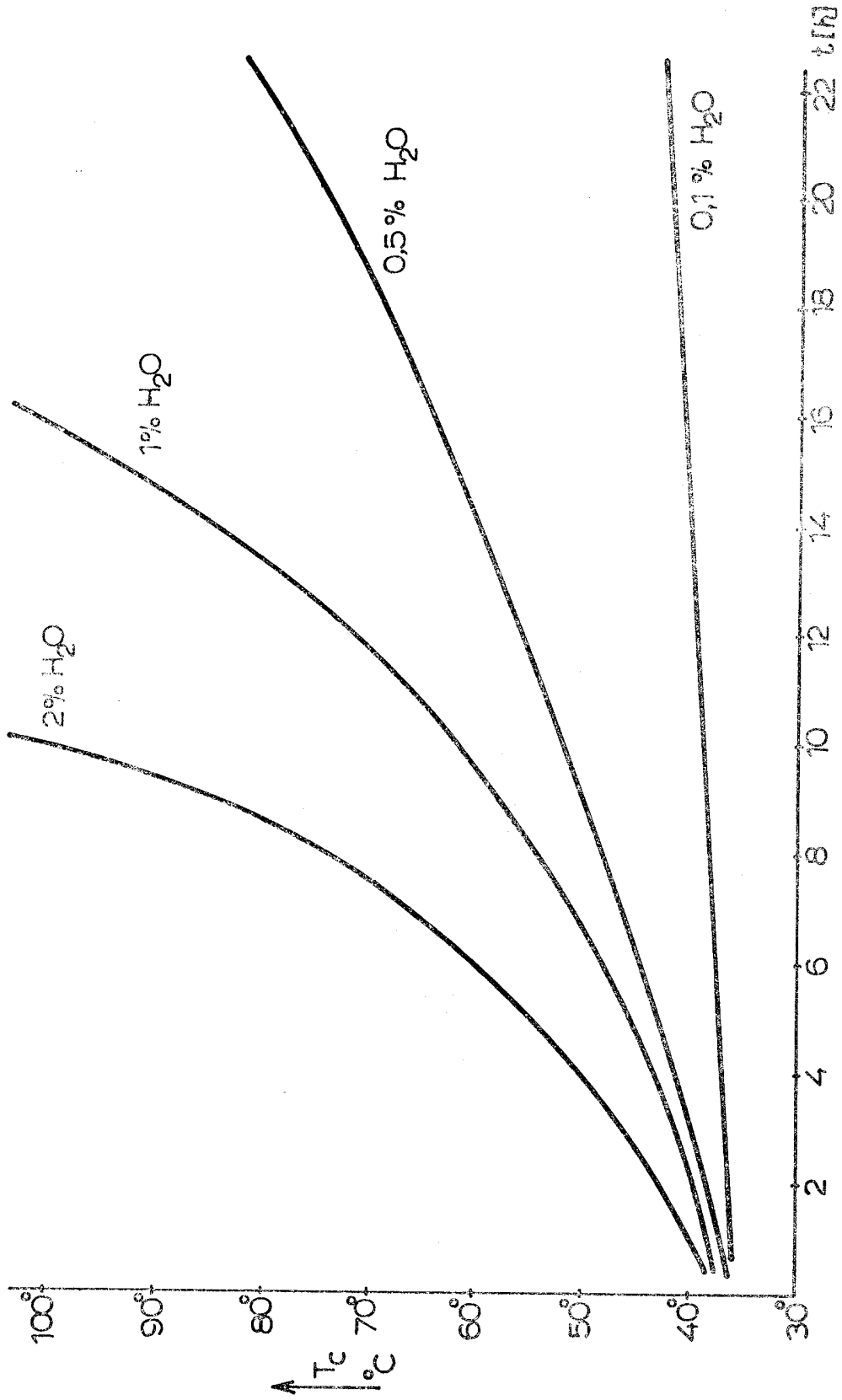
bodu 1 a kteréhokoliv z bodů 2 až 4, vyznačující se tím, že se nejdříve připraví roztok první složky definované v bodě 1 v organickém rozpouštědle, k němuž se pak přidá druhá složka definovaná v bodě 1, přičemž první složka se částečně nebo úplně protolyzuje před, nebo po přidání druhé složky působením protolyzačních činidel, načež se odstraní rozpouštědlo, přičemž jak první, tak i druhá složka mají molekulární hmotnost řádu 10^4 až 10^6 .

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že protolyzačním činidlem je voda, ja-

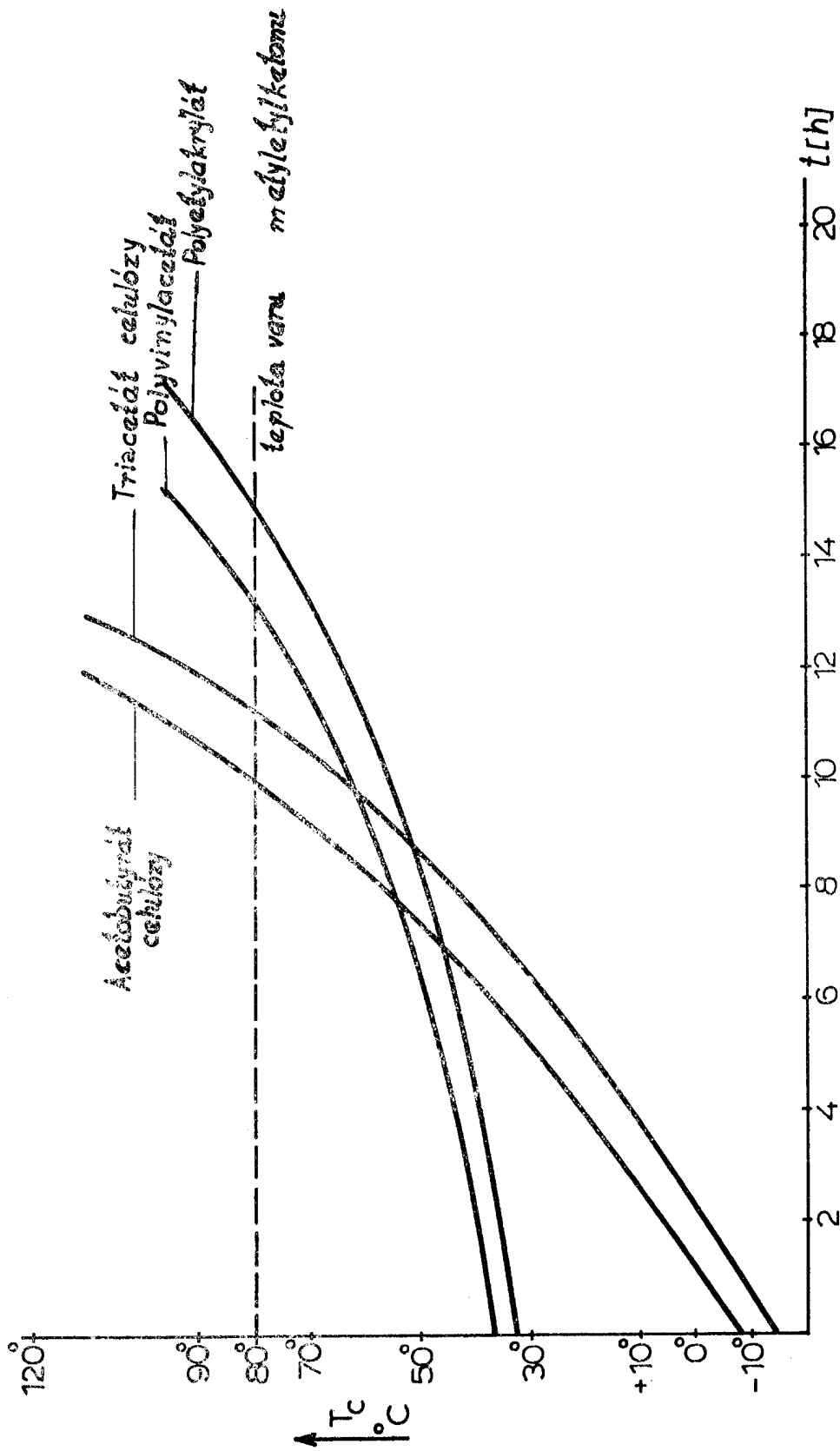
kož i alkohol nebo amin, obsahující 1 až 10 atomů uhlíku.

7. Způsob podle bodů 5 a 6, vyznačující se tím, že rozpouštědlo se odstraní odpařením při 100 až 200 °C v uzavřeném systému, přičemž během odpařování se zajistí stupeň vlhkosti mezi 0,1 až 0,5 hmotnostních procent, a rozpouštědlo se regeneruje.

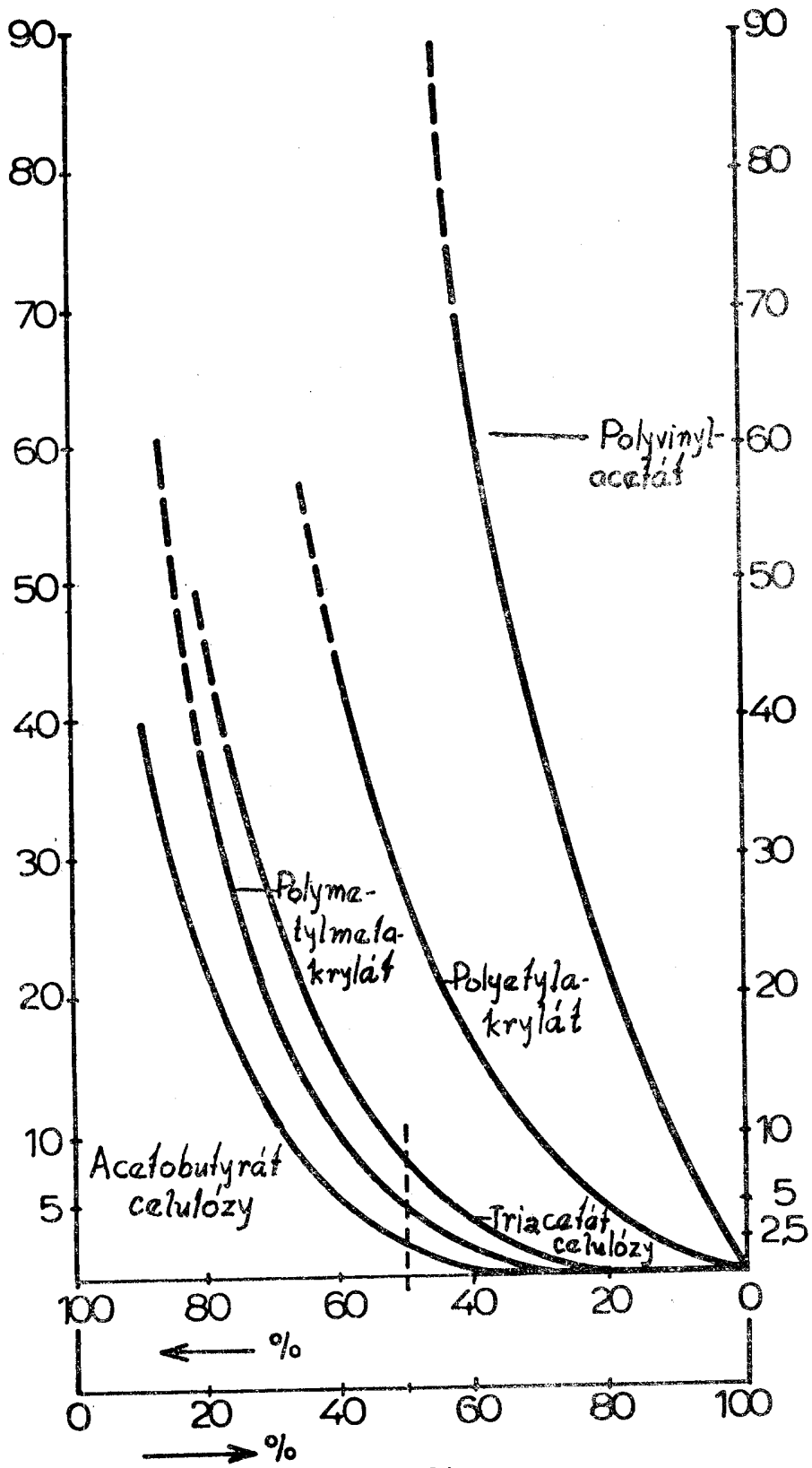
8. Způsob podle bodů 5 a 7, vyznačující se tím, že odstranění rozpouštědla probíhá při 130 až 160 °C při sníženém tlaku 1,33 až 66,66 kPa.



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3