



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254452

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 14/06

(22) Přihlášeno 30 11 84

(21) PV 7125-85

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

MRÁZEK ZDENĚK ing. CSc., GRÜLL LADISLAV, PRAHA,
PACOVSKÝ VLADIMÍR, ČERVENÝ ÚJEZD, ŠEVČÍK STANISLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu

Způsob polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu s jednorázovým nebo opakovaným dávkováním alespoň jednoho iniciátoru do polymerizační směsi v průběhu polymerace, při kterém se iniciátor nebo iniciátory dávkuje v pevné fázi.

Vynález se týká způsobu polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu.

Kinetika polymerizačních a kopolymerizačních reakcí monomerů je obecně závislá především na typu a koncentraci iniciačního systému, teplotě, popřípadě složení výchozí monomerní směsi. Reakční teplota zásadním způsobem určuje molekulovou hmotnost, která je jedním ze základních kvalitativních parametrů polymerních materiálů. Složení výchozí monomerní směsi pak v případě kopolymerizací zpravidla významnou měrou ovlivňuje různé užité vlastnosti kopolymerů. Z uvedeného je zřejmé, že dobu reakčního cyklu, respektive výtěžky polymerizací a kopolymerizací, sledující přípravu polymerů a kopolymerů určitých daných parametrů, je možné ovlivnit při aplikaci konkrétního iniciačního systému použitím jeho vhodného množství. Dávka iniciátoru použitá k reakci je tedy bezprostředně spjata s ekonomikou celého procesu, a to nejen ve vztahu k výtěžku a reakčním časům, ale i k nákladům na výchozí suroviny, protože cena iniciátorů je relativně velmi vysoká.

Standardní provedení polymerizace popřípadě kopolymerizace spočívá v nadávkování iniciátoru do reakčního systému před zahájením vlastní reakce. Po přidání dalších složek reakční směsi a vyhřátí obsahu reaktoru na reakční teplotu dochází rozpadem iniciátoru k tvorbě radikálů, které polymerizaci iniciují. Rychlost rozpadu iniciátoru při dané teplotě je definována poločasem jeho rozpadu, což je významný ukazatel vypovídající o jeho aktivitě a tedy i použitelnosti. V závislosti na konkrétních podmínkách a typu polymerizace se ustavuje brzy po počátku reakce stacionární koncentrace radikálů v systému. V dalších fázích reakce se však koncentrace radikálů časem snižuje, což je dáno především úbytkem iniciátoru, který se postupně iniciační reakcí spotřebovává.

Důsledkem je potom nižší reakční rychlost monomerů v odpovídajících časech. Analogické problémy se vyskytují také u řady polymerizací a kopolymerizací neradikálového charakteru. Této nepříznivé situaci čelí standardní postupy především aplikací většího množství iniciátorů nebo jejich kombinací, v úvahu přichází i prodloužení reakční doby. Oba přístupy jsou však spojeny s negativními ekonomickými důsledky - buď s vyššími náklady na vstupní suroviny nebo se sníženou výtěžností zařízení.

Princip dalšího možného řešení spočívá v dávkování iniciátorů v průběhu reakce. Aplikací iniciátorů v roztoku však vzniká riziko negativního ovlivnění kinetického průběhu, popřípadě i vlastností produktu použitým rozpouštědlem. Při použití iniciátorů v suspenzi či emulzi je pak nutné počítat s transportem velkých objemů a manipulací s nimi.

Předmětem vynálezu je způsob polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu s jednorázovým nebo opakovaným dávkováním alespoň jednoho iniciátoru do polymerizační směsi v průběhu polymerace, při kterém se iniciátor nebo iniciátory dávkuje v pevné fázi. Způsob polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu podle vynálezu má proti standardnímu postupu dále uvedené výhody. Dodatečné dávkování iniciátoru do reakčního systému v průběhu reakce umožňuje efektivnější využití iniciátoru. To dovoluje buď použít menší množství iniciátoru beze ztrát na výtěžku, nebo se stejným kvantem iniciátoru dosáhnout standardní konverze v kratším reakčním čase, popřípadě získat vyšší výtěžky při nezměněném množství iniciátoru a zachovaném reakčním čase. Při dávkování iniciátorů v pevné fázi odpadá proti aplikaci iniciátoru v roztoku riziko negativního ovlivnění kinetického průběhu reakce a vlastností produktu použitým rozpouštědlem i transport velkých objemů a manipulace s nimi, jak je tomu například u iniciátorů v suspenzích.

Způsob podle vynálezu lze výhodně provádět pomocí zařízení podle čs. AO č. 253 970.

Popis způsobu polymerizace

Způsob polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu podle vynálezu založený na dodatečném dávkování iniciátorů do reakčního systému v průběhu reakce je možno bez negativního ovlivnění vlastností produktu s výhodou použít při beztlakových i tlakových polymerizacích a kopolymerizacích probíhajících v homogenním i heterogenním reakčním systému při různých teplotách.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

Do polymerizačního reaktoru se nadávkuje jednotlivé složky reakční směsi podle zvoleného pracovního předpisu včetně počátečního množství iniciátoru respektive iniciátorů. V určitém čase se přidá další dávka iniciátoru tak, aby bylo celkově aplikované množství iniciátoru efektivněji využito a reakce měla z kinetického hlediska požadovaný průběh. Iniciátor lze do systému přidávat opakovaně v různých dávkách.

P ř í k l a d 1

Homopolymerizace vinylchloridu iniciovaná dvousložkovým iniciačním systémem

Do reaktoru objemu 1 dm^3 bylo nadávkováno 10,12 g roztoku 2-hydroxypropyl-methylcelulózy (3,8% roztok), 578 g destilované vody, 0,172 56 g dilauroylperoxidu a 0,087 49 g dicetylperoxydikarbonátu. Po inertizaci reaktoru bylo přidáno 289,0 g vinylchloridu.

Polymerizace probíhala 6,3 hodiny při $68,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$; otáčky míchadla byly nastaveny na hodnotu 500 min^{-1} . Přídavkem dicetylperoxydikarbonátu v pevné fázi v průběhu reakce bylo dosaženo konverze 90,5 %. Tato hodnota je o 10,3 % vyšší než při použití standardního postupu, kdy byla celkově stejná množství obou iniciátorů přítomna v reakční směsi již od samého počátku reakce.

P ř í k l a d 2

Homopolymerizace vinylchloridu iniciovaná jednosložkovým iniciačním systémem

Do reaktoru objemu 1 dm^3 bylo nadávkováno 15,10 g roztoku 2-hydroxypropyl-methylcelulózy (3,8% roztok), 595 g destilované vody a 0,345 92 g dicetylperoxydikarbonátu. Po inertizaci reaktoru bylo přidáno 297,7 g vinylchloridu.

Polymerizace probíhala 6 hodin při teplotě $51,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ a otáčkách míchadla 500 min^{-1} . Přídavkem dicetylperoxydikarbonátu v pevné fázi v průběhu reakce bylo dosaženo konverze 88,4 %. Zvýšení konverze proti standardnímu postupu, při kterém bylo použito celkově stejné množství iniciátoru, ale již od počátku reakce, činí 8,4 %.

P ř í k l a d 3

Kopolymerizace vinylchloridem s propenem

Do reaktoru objemu 1 dm^3 bylo nadávkováno 6,6 g 2-hydroxypropylmethylcelulózy (3,8 % roztok), 487 g destilované vody a 1,011 36 g dicetylperoxydikarbonátu. Po inertizaci reaktoru bylo přidáno 240,8 g vinylchloridu a 19,2 g propenu.

Kopolymerizace probíhala 15 hodin při teplotě $48,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; otáčky míchadla byly nastaveny na hodnotu 500 min^{-1} . Dávkováním dicetylperoxydikarbonátu v pevné fázi v průběhu reakce byl získán kopolymer ve výtěžku 81,0 %. Standardnímu postupu, který představuje dávkování celkově stejného množství iniciátoru do systému před zahájením kopolymerizace, odpovídá konverze o 7,1 % nižší.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob polymerizace a kopolymerizace vinylchloridu s jednorázovým nebo opakovaným dávkováním alespoň jednoho iniciátoru do polymerizační směsi v průběhu polymerace vyznačující se tím, že se iniciátor nebo iniciátory dávkuje v pevné fázi.