



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202936

(11)

(B1)

[22] Prihlášené 23 03 79

[21] [PV 1936-79]

[40] Zverejnené 30 05 80

[45] Vydané 15 11 82

[51] Int. Cl.³

C 08 F 4/40

(75)

Autor vynálezu

BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc.,
ŠTAUDNER EMIL doc. ing. CSc. a
Kyselá GABRIELA ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob iniciácie polymerizácie vinylových monomérov

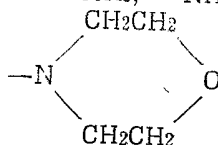
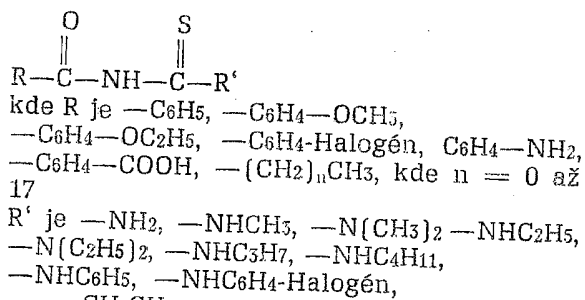
1

Vynález sa týka spôsobu iniciácie polymerizácie vinylomonomérov, najmä styrénu, metylmetakrylátu, akrylonitrilu a vinylacetátu pri teplotách 0 °C až 100 °C za prítomnosti iniciačného systému v inertnej atmosfére.

V odbornej literatúre, ako aj v patentových spisoch, je popísaný celý rad použiteľných oxidačnoredukčných iniciačných systémov, v ktorých oxidačnou zložkou sú peroxidy a hydroperoxidy, ako napríklad terc-butylhydroperoxid, kumylhydroperoxid a redukčnou zložkou tiomočovina, alebo symetrické dietyly a difenyltiomočoviny. V britskom patente č. 715 382 je popísaná polymerizácia akrylonitrilu v inertnej atmosfére pri izbovej teplote, kde iniciačný systém je tvorený terc-butylhydroperoxidom a tiomočovinou. V britskom patente č. 797 953 je popísaný iniciačný systém pozostávajúci z peroxidu vodíka a 1, 3 difenyltiomočoviny, príp. derivátov kyseliny tiioxálovej. Popísané systémy však majú nevýhodu v tom, že sú len málo účinnnejšie ako iniciačný systém tvorený len samostatným terc-butylhydroperoxidom. Vynález si teda kladie za cieľ vyriešiť polymerizáciu vinylových monomérov v inertnej atmosfére za prítomnosti účinnejšieho oxidačnoredukčného iniciačného systému.

2

Uvedené nevýhody sú odstránené spôsobom iniciácie polymerizácie vinylových monomérov, najmä styrénu, metylmetakrylátu, akrylonitrilu a vinylacetátu, v inertnej atmosfére pri teplotách 0 °C až 100 °C, s výhodou pri 20 °C až 70 °C podľa vynálezu, ktorého podstata je v tom, že polymerizácia prebieha v prítomnosti oxidačnoredukčného iniciačného systému, kde oxidačnou zložkou je terc-butylhydroperoxid v koncentrácii $1 \cdot 10^{-2}$ až $32 \cdot 10^{-2}$ mól.l⁻¹ vztiahnuté na monomér a redukčnou zložkou je substituovaná tiomočovina obecného vzorca



v koncentrácii $0,5 \cdot 10^{-2}$ až $3 \cdot 10^{-2}$ mól.l⁻¹

vztiahnuté na monomér, pričom mólový pomer oxidačnej zložky ku redukčnej zložke je 1 ku 1 až 16 ku 1, s výhodou 2 ku 1 až 6 ku 1.

Výhody spôsobu iniciácie podľa vynálezu spočívajú predovšetkým v niekoľkonásobne vyššej účinnosti ako pri doterajších oxidačnoredukčných iniciačných systémoch. Ďalšou výhodou je, že pre rôzne polárne monoméry je možné vhodnou voľbou substituentov R a R' dosiahnuť potrebnú rozpustnosť tiomočovín v danom monoméri. Ďalšou výhodou je malé ovplyvnenie rýchlosti polymerizácie a teda aj vlastností produktu, zmenou tepelného režimu, ako aj antioxidačné pôsobenie zvyškov tiomočovín v pripravenom polymére. Predmetný spôsob iniciácie je možné použiť okrem blokovej aj pri roztokovej, emulznej a suspenznej polymerizácii vinylových monomérov. Výhody predmetného spôsobu iniciácie polymerizácie sú zrejmé aj z nasledujúcich príkladov prevedenia.

Príklad 1

Pripravil sa roztok terc-butylhydroperoxidu v styrene o koncentrácii $4,7 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹. Do ampúl sa navážilo také množstvo tiomočoviny, aby po pridaní 5 ml roztoku terc-butylhydroperoxidu v styrene bola koncentrácia tiomočoviny $2,69 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹. Vzájomný molárny pomer tiomočoviny ku terc-butylhydroperoxidu bol 1:1,75. K naváženým tiomočovinám v ampulkách sa pridal 5 ml roztoku terc-butylhydroperoxidu v styrene, ampulky sa prebublali čistým N₂ a zatavili sa. Polymerizácia sa robila 1 hod. pri 70 °C. Po 1 hod. sa vzorky ochladili, polystyrén sa vyzrážal kvantitatívne metanolom, odfiltroval sa a po vysušení do konšt. hmotnosti sa vypočítala konverzia — % K. Rovnako sa robila aj polymerizácia bez tiomočovín, konverzia — % Ko. Pomer % K ku % Ko = a udáva zvýšenie hodinovej konverzie vplyvom tiomočovín. % konverzie za 1 hodinu a hodnoty a sú uvedené v tabuľke 1.

Príklad 2

Polymerizácia styrenu s vybranými substituovanými tiomočovinami sa uskutočnila za rovnakých podmienok ako v príklade 1, ale pri rôznych teplotách. Pri 20 °C 2 hod., pri 40 °C, 60 °C a 70 °C 1 hod. a pri 80 °C 0,5 hodiny.

Konverzie a hodnoty a sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 3

Pri rovnakých koncentráciách terc-butylhydroperoxidu a tiomočovín, ako bolo uvedené v príklade 1, sa polymerizoval metylakrylát. Izolácia polyméru a stanovenie kon-

verzie sa robilo rovnako ako v príklade 1. Konverzie a hodnoty a sú uvedené v tab. 3. Polymerizácia sa robila 1 hod. pri 40 a 70 °C.

Príklad 4

Pri použití rovnakých koncentrácií terc-butylhydroperoxidu a tiomočovín ako v príklade 1 sa uskutočnila polymerizácia akrylonitrilu pri 22 °C v bloku. V priebehu polymerizácie polyakrylonitril vypadal v podobe bieleho prášku, ktorý sa izoloval odfiltrovaním a po premytí metanolom sa sušil do konštantnej hmotnosti. Pri danej teplote za prítomnosti tiomočovín sa nepozorovala polymerizácia v priebehu 6 hodín.

Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch, ani akrylonitril nepolymerizoval za prítomnosti vzduchu. Po zavedení inertnej atmosféry okamžite začne polymerizácia.

V prípade 1-benzoyl-3-p-chlórfenyltiomočoviny a 1-benzoyl-3-fenyltiomočoviny mala polymerizácia búrlivý, nekontrolovateľný priebeh.

Pri použití 1-benzoyltiomočoviny po 1/2 hodine bola konverzia 32 %; s 1-benzoyl-3-n-propyltiomočovinou po 1/4 hod. bola konverzia 11,26 % a s 1-benzoyl-3,3-dietyloxytiomočovinou po 1/2 hod. 2,5 % konverzie.

Príklad 5

Za rovnakých koncentrácií terc-butylhydroperoxidu a tiomočovín ako v príklade 1 sa uskutočnili polymerizácie vinylacetátu pri 44 °C, 2 hod. Konverzia sa stanovila odparením monoméru za vákua do konštantnej hmotnosti. Konverzia vinylacetátu so samotným terc-butylhydroperoxidom pri uvedených podmienkach bola menšia ako 0,1 % po 2 hod. Konverzie vinylacetátu pri použití rôznych tiomočovín sú uvedené v tabuľke 4.

Príklad 6

Polymerizoval sa styren pri teplote 40 °C 1 hod., v zatavených ampulkách v N₂ atmosfére. Koncentrácia terc-butylhydroperoxidu bola $4,70 \cdot 10^{-2}$ mol. l⁻¹. Použili sa štyri substituované tiomočoviny, ako redukčné činidlá. Ich koncentrácie sú spolu s ostatnými výsledkami uvedené v tabuľke 5.

Príklad 7

Uskutočnila sa polymerizácia akrylonitrilu v bloku za podmienok ako je uvedené v príklade 4, ale pri teplote 2 °C. Ako redukčné činidlo sa použili tie isté tiomočoviny ako pri teplote 22 °C. Dosiahli sa nasledovné konverzie: Pri sledovanej teplote sa nepozorovala polymerizácia akrylovinylu po 48 hod. pri použití samotného terc-butylhydroperoxidu.

Predmetný spôsob iniciácie polymerizácie vinylových monomérov je možné využiť vo všetkých výrobných vyrábajúcich polymér

z monoméru v inertnej atmosfére. Je vhodný najmä pre prípady, kedy je nutné pracovať pri nízkej teplote.

Tabuľka 1

Č.	Tiomočovina	Konverzia [%/h]	a
1	1-acetyl-3-etoxyfenyltio- močovina	19,69	11,3
2	1-stearyl-3-etoxyfenyltio- močovina	18,35	10,5
3	1-benzoyl-3,3-dietyloxytio- močovina	15,18	8,7
4	1-benzoyl-3-fenyltiomočovina	14,90	8,5
5	1-acetyltiomočovina	14,38	8,2
6	(samotný terc.butylhydro- peroxid)	1,75	1

Tabulka 2

Č.	Tiomočovina	20 °C		40 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
		% K	a	% K	a	% K	a	% K	a	% K	a
1	1-benzoyl-3-n-propyltiomočovina	8,0	114,6	10,3	68,9	16,3	18,1	—	—	20,0	9,1
2	1-p-metoxifynyl-3,3'-dietyloxytiomočovina	5,7	81,9	3,1	20,3	12,5	13,2	—	—	11,9	5,8
3	1-benzoyl-3,3-dietytiomočovina	3,6	51,4	4,8	31,8	10,8	11,9	—	—	12,6	6,1
4	1-benzoyltiomočovina	2,8	40,0	3,9	26,3	9,5	10,5	13,8	7,9	11,5	5,6
5	1-benzoyl-3,3-dietyloxytiomočovina	3,3	46,9	4,3	28,9	8,1	9,0	15,2	8,7	11,3	5,5
6	močovina (samotný terc.-butylhydroperoxid)	0,07	1	0,15	1	0,9	1	1,75	1	2,1	1

Tabuľka 3

Č.	Tiomočovina	40 °C		70 °C	
		% K	a	% K	a
1.	1-benzoyl-3-n-propyltiomočovina	—	—	100	37,0
2.	1-benzoyl-3-fenyltiomočovina	23,6	71,5	82,7	30,6
3.	1-benzoyl-3-parachlórfenyltiomočovina	20,5	58,6	72,2	26,8
4.	1-benzoyltiomočovina	10,5	29,9	39,6	14,7
5.	1-etoxybenzoyl-3,3-dietyloxytiomočovina	—	—	19,2	7,2
6.	1-benzoyl-3,3-dietyloxytiomočovina	—	—	10,7	3,9
7.	1-benzoyl-3,3-dietyltiomočovina	—	—	15,3	5,6
8.	{samotný terc.butylhydroperoxid}	0,35	1	2,71	1

Tabuľka 4

Č.	Tiomočovina	Konverzia (%/2 hod.)
1.	1-benzoyl-3-n-propyltiomočovina	31,6
2.	1-benzoyltiomočovina	22,6
3.	1-benzoyl-3-fenyltiomočovina	4,2
4.	1-benzoyl-3-p-chlórfenyltiomočovina	3,4
5.	1-benzoyl-3,3-dietyloxytiomočovina	3,3
6.	1-benzoyl-3,3-dietyltiomočovina	0,8

Tabuľka 5

Č.	Tiomočovina	Konc. [mól. .l ⁻¹] . 10 ²	Konverzia %	a
1.	1-benzoyltiomočovina	2,69	3,90	26,3
		1,34	3,55	23,7
		0,67	3,53	23,5
2.	1-benzoyl-3-n-propyltiomočovina	2,69	10,30	68,9
		1,34	8,73	58,2
		0,67	6,96	46,5
3.	1-benzoyl-3-p-chlórfenyltiomočovina	2,69	8,08	53,9
		1,34	7,80	52,0
		0,67	4,60	31,0
4.	1-benzoyl-3-fenyltiomočovina	2,69	—	—
		1,34	7,55	50,30
		0,67	5,77	38,47

Tabuľka 6

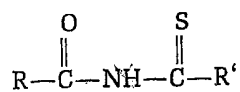
Č.	Tiomočovina	Doba polymerizácie	Konverzia %
1.	1-benzoyltiomočovina	3 hod.	2,19
2.	1-benzoyl-3-n-propyltiomočovina	3 hod.	1,80
3.	1-benzoyl-3-p-chlórfenyltiomočovina	2 hod.	2,11
4.	1-benzoyl-3-fenyltiomočovina	2 hod.	2,76

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob iniciácie polymerizácie vinylových monomérov, najmä styrénu, metylmetakrylátu, akrylonitrilu a vinylacetátu v inertnej atmosfére pri teplotách 0 °C až 100 °C, s vý-

hodou pri 20 °C až 70 °C vyznačujúci sa tým, že polymerizácia prebieha v prítomnosti oxidačnoredukčného iniciačného systému, kde oxidačnou zložkou je terc-butylhydro-

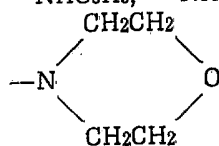
peroxid v koncentracii $1 \cdot 10^{-2}$ až $32 \cdot 10^{-2}$ $\text{mól} \cdot \text{l}^{-1}$ vzťahnuté na monomér a redukčnou zložkou je substituovaná tiomočovina obecného vzorca



kde R je $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-Halogén}$, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$,
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, kde $n = 0$ až

17

R' je $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NHC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{NHC}_3\text{H}_7$, $-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$,
 $-\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-Halogén}$,



v koncentracii $0,5 \cdot 10^{-2}$ a) $3 \cdot 10^{-2}$ $\text{mól} \cdot \text{l}^{-1}$ vzťahnuté na monomér, pričom mólový pomer oxidačnej zložky ku redukčnej zložke je 1 ku 1 až 16 ku 1, s výhodou 2 ku 1 až 6 ku 1.