



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

258231

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 5/34

(22) Prihlášené 11 07 86
(21) PV 5266-86.N

(40) Zverejnené 12 11 87

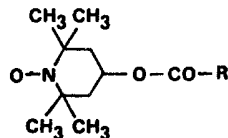
(45) Vydané 14 04 89

(75)
Autor vynálezu

BARTOŇ JAROSLAV ing. DrSc.,
JURANIČOVÁ VIERA RNDr., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy polymérov alebo kopolymérov zo stabilizovaných vinylových monomérov

Rieši sa príprava polymérov alebo kopolymérov emulznou polymerizáciou stabilizovaných vinylových monomérov. Spočíva v tom, že polymerizujúca emulzia obsahuje pri monoméri a iniciátore polymerizácie aj stabilizátor monoméru. Ako stabilizátory monomérov sa používajú deriváty piperidín-1-oxylu obecného vzorca I, kde R je alkyl o počte uhlíkov 7 až 17. Pri tomto spôsobe nie je treba čistiť monoméry, ani používať vysoké koncentrácie iniciátora.



(I)

Vynález sa týka spôsobu prípravy polymérov alebo kopolymérov zo stabilizovaných vinylových monomérov.

Emulzná polymerizácia sa používa na prípravu polymérov a kopolymérov a polymérových disperzií pre rôzne odvetvia národného hospodárstva. Ako príklad môže slúžiť emulzná polymerizácia butylakrylátu (I. Capek, J. Bartoň, E. Orolínová, Chem. Zvesti 38 (6) 803-822 (1984)), alebo kopolymerizácia akrylonitrilu s butylakrylátom (I. Capek, J. Bartoň, E. Orolínová, Acta Polymerica 36, 4, (1985)). Výhodou emulznej polymerizácie je vysoká rýchlosť polymerizácie, možnosť prípravy polymérov rôznorodej chemickej a fyzikálnej štruktúry (latexy typu jadro/obal) a v porovnaní s polymerizáciou v organickom rozpúšťadle, ekologická nezávadnosť disperzného média - vody.

Naviac polymerizácia v heterofázovom emulznom systéme umožňuje použitie vhodného stabilizovaného monoméru bez nutnosti odstrániť stabilizátor pred uskutočnením polymerizačnej reakcie (D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers, London (1975)); J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Polymer Symposium 72, 161 (1981).

Monoméry ako látky náchylné teplom, svetlom alebo za prítomnosti zdroja radikálov spontánne polymerizovať v priebehu skladovania alebo prepravy, je potrebné stabilizovať. Ako stabilizátory monomérov sa používajú rôzne látky, ktoré zabraňujú iniciácii, alebo retardujú rastové reakcie polymerizácie. Pred uskutočnením polymerizácie je potrebné tieto látky z monomérov odstrániť. Oddeliť monomér od stabilizátora možno destiláciou monoméru spravidla za zníženého tlaku, vypieraním zriedeným lúhom s následným prepieraním a destiláciou, alebo prosto použitím stabilizovaného monoméru k polymerizácii (G. M. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, Interscience Publishers, London (1954)).

V poslednom prípade je však potrebné použiť vysoké koncentrácie iniciátora, aby sa znížila inhibičná perióda podmienená prítomnosťou stabilizátora v monoméri. Je zrejmé, že tieto spôsoby majú značné nevýhody. Čistenie monoméru je operáciou navyše, energeticky náročnou a ekologicky nepriaznivou, pretože časť monoméru prechádza do prepieracej vody, resp. sa stráca pri vákuovej destilácii a priamo, či nepriamo sa dostáva do životného prostredia. Použitie vysokej koncentrácie iniciátora jednak zdražuje výrobný proces, zanáša do produktu vyšší počet produktov rozkladu iniciátora a môže spôsobovať i vedľajšie reakcie pri polymerizácii, alebo neskôršie v hotovom produkte.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob prípravy polymérov a kopolymérov zo stabilizovaných monomérov účinkom vodorozpustného iniciátora akým je napr. peroxodisíran amónny alebo olejovo-rozpustného iniciátora, akým je 2,2-azoizobutyronitril alebo dibenzoylperoxid, ktorého podstata spočíva v tom, že na stabilizáciu monomérov sa použijú deriváty piperidín-1-oxylu obecného vzorca I, kde R je alkylo počte atomov uhlíka 7 až 17, ktorých inhibičné účinky na radikolovú polymerizáciu sú veľmi dobre známe a ktorých rozpustnosť vo vodnej fáze emulzného polymerizačného systému je nižšia ako 10^{-5} mol.dm⁻³.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy polymérov a kopolymérov zo stabilizovaných radikálovo polymerizovateľných monomérov je, že proces emulznej polymerizácie a kopolymerizácie prebieha ako v prípade čistých, nestabilizovaných monomérov, prakticky bez významnejšej inhibičnej periódy. Použitie navrhovaného spôsobu je osobitne výhodná v prípade použitia iniciátorov rozpustných prevážne v olejovej fáze pretože sa tak blokuje polymerizácia v kvapkách monoméru a v micelách emulgátora obsahujúcich časť monoméru.

Iniciácia polymerizácie nastáva vo vodnej fáze, v ktorej je čiastočne popri monoméri rozpustený aj tzv. olejovorozpustný iniciátor. Rozpustnosť 2,2-azoizobutyronitrilu (AIBN) vo vodnej fáze pri teplote 60 °C je asi 7 % z celkového použitého množstva iniciátora. Použitím koncentrácie AIBN cca 10^{-2} mol.dm⁻³ monoméru možno teda dosiahnuť vo vodnej fáze takú koncentráciu iniciátora, ktorá zabezpečí približne rovnakú rýchlosť polymerizácie aká sa získa použitím vodorozpustného iniciátora peroxodisíranu draselného o koncentracii

cca 5×10^{-4} mol. dm^{-3} vodnej fázy. Iniciačný mechanizmus polymerizácie je pre oba druhy iniciátorov teda rovnaký, pretože stabilizátor monoméru blokuje iniciáciu v olejovej fáze, zatiaľ čo iniciácia polymerizácie vo vodnej fáze, v ktorej stabilizátor je rozpustný v maximálnej koncentrácii do 1×10^{-5} mol. dm^{-3} nie je významnejšie blokovaná.

Hlavný podiel rastových reakcií sa uskutočňuje v postupne sa vytvárajúcej novej olejovej fáze, pozostávajúcej z polymérovo-monomerových častíc, a neobsahujúcej pôvodne v monoméry rozpustený stabilizátor (inhibitor). Transferom monoméru z kvapiek a z micel emulgátora dochádza k postupnému zvyšovaniu koncentrácie inhibítora v kvapkách a micelách. V oblasti konverzií monoméru nad 70 % začína aj difúzia stabilizátora do vodnej fázy.

Dezaktivácia stabilizátora vo vodnej fáze radikálmi iniciátora vedie k postupnému zániku stabilizačného (inhibičného) účinku molekúl stabilizátora v reakčnom systéme. Vzhľadom k tomu, že v tomto štádiu polymerizácie, rastové reakcie sa uskutočňujú v polymérovo-monomerových časticách tj. v novovytvorenej olejovej fáze, prechod stabilizátora do vodnej fázy sa už neprejaví kineticky na polymerizačný proces. Z uvedeného plynie, že pre realizovanie zámeru predmetu vynálezu nie je rozhodujúci mechanizmus dezaktivačnej reakcie reaktívnych radikálov s molekulami stabilizátora.

Rozhodujúce pri výrobe stabilizátora je, aby bol čo najmenej rozpustný vo vodnej fáze emulzného polymerizačného systému. Horná hranice rozpustnosti stabilizátora pri obvyklých podmienkach emulznej polymerizácie nesmie prekročiť 10^{-5} mol. dm^{-3} vodnej fázy. Vlastnosti produktov pripravených zo stabilizovaných monomérov sú totožné s vlastnosťami produktov pripravených z nestabilizovaných, čistených monomérov.

P r í k l a d 1

Do trojhrdľej reakčnej banky objemu 250 ml opatrenej miešadlom, spätným chladičom, prívadom pre dusík a zariadením pre odber vzoriek sa vnesie 80 ml destilovanej vody, 40 ml metylmetakrylátu, 1×10^{-2} mol. dm^{-3} (0,2307 g) laurylsulfátu sodného, 5×10^{-4} mol. dm^{-3} (0,00913 g) peroxodisíranu amónneho a 1×10^{-4} mol. dm^{-3} (0,00175 g) 4-stearoyloxy-2,2,6,6-tetrametylpipe-ridín-1-oxylu.

V priebehu polymerizácie sa odoberalo po 1,5 ml emulzie k izolácii polyméru a k stanoveniu stupňa konverzie. Polymerizácia bola robená pri teplote 60°C v atmosfére dusíka. Polymér sa izoloval z emulzie tak, že sa emulzia vysrážala do etanolu. Získaný skoagulovaný polymér sa sušil pri teplote 60°C a pri tlaku 5 kPa po dobu 8 hodín. Z takto získaných údajov o množstve vznikajúceho polyméru za daný časový úsek sa vypočíta časový priebeh polymerizácie, inhibičná perióda a rýchlosť polymerizácie. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,033 % konverzie s^{-1} ; celková doba polymerizácie je 150 minút. Inhibičná perióda je kratšia ako 10 minút. Veľkosť častíc je 54 nm. Finálna konverzia monoméru: 98 %.

P r í k l a d 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije ako monomér butylmetakrylát v množstve 40 ml. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,012 % konverzie s^{-1} . Finálna konverzia 99 % sa dosiahla za 200 minút. Inhibičná perióda bola kratšia ako 10 minút.

P r í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použil ako monomér styrén. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,004 % konverzie s^{-1} . Finálna konverzia 95 % sa dosiahla za 300 minút, veľkosť častíc latexu bola 110 nm.

P r í k l a d 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použili ako monoméry styrén/akrylonitril v mólovom pomere 1:1. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,008 % konverzie s^{-1} . Konverzia 60 % sa dosiahla za 150 minút, inhibičná perióda bola kratšia ako 10 minút.

P r í k l a d 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použili ako monoméry butylmetakrylát/akrylonitril v mólovom pomere 55/45. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,010 % konverzie s^{-1} . Konverzia 80 % sa dosiahla za 250 minút. Inhibičná perióda bola kratšia ako 5 minút.

P r í k l a d 6

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako monomér použil 2-etylhexylmetakrylát v množstve 40 ml. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,010 % konverzie s^{-1} . Finálna konverzia 98 % sa dosiahla za 230 minút. Inhibičná perióda bola 15 minút.

P r í k l a d 7

Postupuje sa ako v prípade 1 s tým rozdielom, že sa ako inhibítor použil 2,2,6,6-tetrametyl-4-dodekanoyloxypiperidín-1-oxyl 1×10^{-4} mol. dm^{-3} (0,00142 g). Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,009 % konverzie s^{-1} . Konverzia 96 % sa dosiahla za 250 minút. Inhibičná perióda bola 20 minút.

P r í k l a d 8

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako inhibítor použil 2,2,6,6-tetrametyl-4-dekanoyloxypiperidín-1-oxyl 1×10^{-4} mol. dm^{-3} (0,0013 g). Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,009 % konverzie s^{-1} . Finálna konverzia 95 % sa dosiahla za 250 minút. Inhibičná perióda bola 25 minút.

P r í k l a d 9

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako inhibítor použil 2,2,6,6-tetrametyl-4-oktanoyloxypiperidín-1-oxyl 1×10^{-4} mol. dm^{-3} (0,00119 g). Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,01 % konverzie s^{-1} . Finálna konverzia 97 % sa dosiahla za 220 minút. Inhibičná perióda 33 minút.

P r í k l a d 10

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použily: ako iniciátor 2,2-azobutyronitril 1×10^{-2} mol. dm^{-3} (0,06568 g), ako inhibítor 4-stearoyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín-1-oxyl 5×10^{-4} mol. dm^{-3} (0,00865 g). Rýchlosť polymerizácie pri 20 % konverzii bola 0,017 % konverzie s^{-1} . Finálna konverzia 95 % sa dosiahla za 120 minút. Inhibičná perióda bola kratšia ako 10 minút. Veľkosť častíc: 52 nm.

P r í k l a d 11

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako monomér použije 40 ml butylmetakrylátu. Rýchlosť polymerizácie v intervale stacionárnej rýchlosti je 0,010 % konverzie s^{-1} . Konverzia 70 % sa dosiahla za 150 minút. Inhibičná perióda je 25 minút. Veľkosť častíc: 56 nm.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy polymérov alebo kopolymérov emulznou polymerizáciou stabilizovaných vinylových monomérov vyznačujúci sa tým, že ako stabilizátor monoméru sa použijú deriváty piperidín-1-oxylu obecného vzorca I, kde R je alkyl o počte uhlíkov 7 až 17, ktoré majú rozpustnosť vo vodnej fáze emulzného polymerizačného systému nižšiu ako 10^{-5} mol.dm⁻³.