



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252741
(11) (B1)

(22) Prihlášené 01 10 85
(21) (PV 7055-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/26
C 08 J 3/24
C 08 F 114/06

(75)

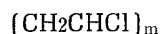
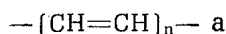
Autor vynálezu

SKÁKALOVÁ VIERA ing., VALKO LADISLAV prof. ing. DrSc.,
ŠIMON PETER ing. CSc., BRATISLAVA

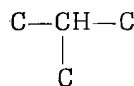
[54] Kompaktné dehydrochlorované a termicky zosietené polyméry

1

Nové kompaktné dehydrochlorované a termicky zosietené polyméry, obsahujúce štruktúrne jednotky vzorcov



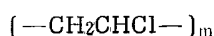
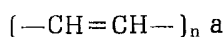
so zosietenými centrami



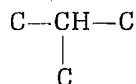
pripravitelné termickým rozkladom polyvinylchloridu s K hodnotou z intervalu 50 až 76 v atmosfére chlorovodíka, pri teplote 190 až 210 °C počas 10 až 90 minút pri tlaku chlorovodíka, ktorý rastie z nulovej na maximálnu hodnotu 1 MPa tak, aby úbytok chlorovodíka bol z intervalu 1 až 14 % mol. uvoľneného chlorovodíka.

2

Vynález sa týka kompaktné dehydrochlorovaných a termicky zosietených polymérov obsahujúcich štruktúrne jednotky vzorcov



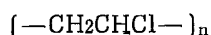
so zosietenými centrami



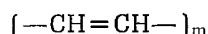
Podľa AO č. 219 196 sa ľahčené polyméry pripravujú termickou deštrukciou polyvinylchloridu pri vyššej teplote okolo 300 °C v atmosfére s relatívne nízkym obsahom odštiepeného chlorovodíka. Za uvedených podmienok nemôže dôjsť k hustejšej sieti priečných väzieb medzi jednotlivými reťazcami polyvinylchloridu a takto dehydrochlorované a zosietené polyméry mali vysoký stupeň pevnosti.

Podstata kompaktných dehydrochlorovaných a termicky zosietených polymérov podľa vynálezu spočíva v tom, že sú pripraviteľné termickým rozkladom polyvinylchloridu s K-hodnotou z intervalu 50 až 76 v atmosfére chlorovodíka, pri teplote 190 až 210 stupňov Celsia a pri tlaku chlorovodíka, ktorý rastie z nulovej na maximálnu hodnotu atmosférického tlaku tak, aby úbytok chlorovodíka bol z intervalu 1 až 14 % mol. uvoľneného chlorovodíka.

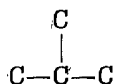
Polyvinylchlorid v práškovej forme s určitou hodnotou K z intervalu 50 až 76, nezávisle od toho, či je suspenzného, alebo emulzného typu, v chlorovodíkovej atmosfére, ktorá sa vytvára pri určitej teplote odštiepením chlorovodíka z reťazcov polyvinylchloridu, termicky sieťuje za vzniku tuhej formy polyméru svetlohnej až tmavohnej farby, podľa stupňa dehydrochlorácie a zosietenia. Chlorovodíková atmosféra je nutná k priebehu reakcie sieťovania, ale súčasne autokatalyzuje odštiepovanie chlorovodíka. K je hodnota charakterizujúca lineárny polymér z hľadiska veľkosti jeho relatívnej mólovej hmotnosti. Takto pripravené polyméry sa vyznačujú tým, že ich reťazce z hľadiska štruktúry obsahujú sekvencie monomérnych jednotiek



prítomných v pôvodnom polymére, polyvinylchloride, ďalej sekvencie



ktoré sú navzájom náhodne pospájané priečnymi väzbami



Termická deštrukcia polyvinylchloridu prebieha v dôkladne uzavretých nádobkách zo skla. Množstvo práškoveho polyvinylchloridu sa volí také, aby voľný objem nad polymérom vzhľadom k celkovému objemu nádoby bol minimálny. Zvolená teplota termickej deštrukcie pri 200 °C zabezpečuje relatívne pomalú rýchlosť odštiepovania chlorovodíka z polyvinylchloridu, v dôsledku čoho sa uvoľnený chlorovodík z reťazcov polyvinylchloridu hromadí v roztavenom polymére v bublinkách s malým polomerom a tiež v priestore nad polymérom. Bublínky z chlorovodíkov sú rovnomerne rozdelené v celom objeme polyméru a určujú jeho celkový objem a tiež penové vlastnosti. Keď tlak chlorovodíka v bublinkách dosiahne atmosférický tlak zväčšený o Laplaceov rozdiel tlakov vo vnútri bublinky a v okolí roztaveného polyméru, potom prebytočný chlorovodík uniká do voľného priestoru nad polymérom a po vytlačení pôvodne prítomného vzduchu z priestoru nad polymérom, vytvára chlorovodíkovú atmosféru, potrebnú k autokatalytickej dehydrochlorácii polyvinylchloridu a jeho sieťovaniu. Tlak chlorovodíka sa postupne zväčšuje pôvodne z nulovej hodnoty na 1 MPa pri intenzívnom odštiepovaní chlorovodíka.

Časová závislosť mólových percent odštiepeného chlorovodíka z polyvinylchloridu, pri syntéze penových dehydrochlorovaných a zosietených polymérov v porovnaní s kompaktnými dehydrochlorovanými a zosietenými polymérmi získanými termickou deštrukciou polyvinylchloridu je uvedená v tabuľke 1, ktorá zahŕňa aj prípravy dehydrochlorovaných a termicky zosietených polymérov. Významné rozdiely medzi penovými a kompaktnými polymérmi sú uvedené v tabuľke 1. Vyplývajú zo závislosti mernej hmotnosti od móloveho zlomku odštiepeného chlorovodíka z polyvinylchloridu. V prípade penových dehydrochlorovaných a zosietených polymérov, merná hmotnosť so zvyšujúcim sa percentom odštiepeného chlorovodíka klesá približne exponenciálne, zatiaľ čo v prípade kompaktných dehydrochlorovaných a zosietených polymérov sa vyznačuje výrazným maximom v okolí móloveho percenta odštiepeného chlorovodíka $x(\max) = 7,5 \%$.

Výrazný rozdiel je aj medzi tepelne-izolačnými vlastnosťami penových a kompaktných polymérov. Závislosť hodnôt tepelnej vodivosti, namerané stacionárnou porovnávacou metódou, od mólových percent odštiepeného chlorovodíka, pre penové a kompaktné polyméry je uvedená v tabuľke 1. Z hodnôt uvedených v tabuľke 1 vyplýva, že kompaktné dehydrochlorované a zosietené polyméry majú približne dvojnásobnú hodnotu tepelnej vodivosti v porovnaní s penovými dehydrochlorovanými a zosietenými polymérmi. Všeobecne možno konštatovať, že voľbou podmienok syntézy kompaktných dehydrochlorovaných a zosietených polymérov (tep-

lota, čas syntézy, tlak chlorovodíka) zväčšuje sa priestorová sieť priečných väzieb v polymérnych sústavách, z ktorých každý predstavuje chemickú zlúčeninu o molekulovej hmotnosti, zodpovedajúcej hmotnosti zosyn-tetizovaného polyméru. V kompaktných polyméroch sú v porovnaní s penovými polymermi dutiny menších rozmerov a rovnomernejšie rozdelené v celom objeme vzorky, čím sa podstatne zlepšujú mechanické a tepelno-izolačné vlastnosti kompaktných de-

hydrochlorovaných polymérov na báze polyvinylchloridu. Kompaktné polyméry možno opracovávať na sústruhu a vzhľadom na ich estetické povrchové a farebné vlastnosti môžu byť veľmi vhodným materiálom pre architektonickú úpravu interiérov, výstavných a tiež obytných priestorov. Vzhľadom na ich dobré tepelno-izolačné vlastnosti, môžu byť využité v stavebníctve všade tam, kde sa doposiaľ používa penový polystyrén vo funkcii tepelnoizolačného materiálu.

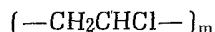
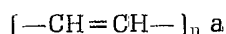
T a b u l k a 1

Podmienky syntézy a vlastnosti dehydrochlorovaných a termicky zosietených polymérov získaných termickou dehydrochloráciou polyvinylchloridu

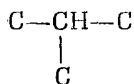
Typ PVC	Teplota syntézy °C	Stupeň dehydrochlorácie % mól	Merná hmotnosť	Tepelná vodivosť J/kg m s	Čas prípravy syntézy	Typ dehydrochlorovaného a zosieteného polyméru
E-702	235 ± 5	0,78	1 113,3	0,186	17	penový
		3,46	1 112,0	0,190	22	
		11,40	1 036,8	0,169	27	
		13,26	1 031,6	0,168	30	
S-621	235 ± 5	0,62	1 237,4	0,191	20	penový
		2,61	1 047,4	0,202	25	
		12,92	1 007,9	0,177	30	
		22,46	733,6	0,167	35	
		54,36	661,5	0,139	65	
E-702	200 ± 5	1,84	651,0	0,184	35	kompaktný
		4,07	823,0	0,272	50	
		7,33	941,2	0,269	60	
		14,10	920,3	—	70	
		19,22	873,0	0,262	71	

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Kompaktné dehydrochlorované a termicky zosietené polyméry obsahujúce štruktúrne jednotky vzorcov



so zosietenými centrami



pripravitelné termickým rozkladom polyvinylchloridu s K hodnotou z intervalu 50 až 76 v atmosfére chlorovodíka, pri teplote 190 až 210 °C počas 10 až 90 minút pri tlaku chlorovodíka, ktorý rastie z nulovej hodnoty po maximálnu hodnotu 1 MPa tak, aby mólový úbytok chlorovodíka bol z intervalu 1 až 14 % mol. uvoľneného chlorovodíka.