



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245569

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 06 04 84
(21) PV 2657-84

(51) Int. Cl.⁴
G 02 C 7/04

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 15 09 87

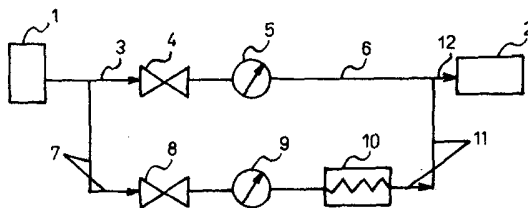
(75)

Autor vynálezu

WICHTERLE OTO akademik, WICHTERLE IVAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob odlévání polymerních gelů z těkavých směsí monomerů v otevřených formách a zařízení k provádění tohoto způsobu

Způsob odlévání polymerních gelů z těkavých směsí monomerů v otevřených formách v přítomnosti ochranného plynu spočívající v tom, že se v ochranném plynu nad obnaženou hladinou upraví táž koncentrace těkavých složek směsi, jaká je při polymerizační teplotě v rovnovážném stavu nad monomerní směsí. Zařízení sestává z hlavní potrubní větve pro přívod čistého ochranného plynu k polymerační aparatuře a alespoň jedné vedlejší potrubní větve pro sycení ochranného plynu těkavou složkou, které jsou tvořeny vstupním potrubím (3, 7) spojeným s regulačním ventilem (4, 8) pro nastavení konstantní objemové rychlosti průtoku, za který je zařazen přístroj pro měření průtoku (5, 9) a jejichž výstupní potrubí (6, 11) jsou před polymerační aparaturou (2) spojena ve společný přívod (12), přičemž před výstupním potrubím (11) vedlejší větve je zařazen saturátor (10) pro čistou těkavou složku monomerní směsi. Vstupní potrubí (7) vedlejší větve je spojeno se vstupním potrubím (3) hlavní větve. Saturátor (10) pro čistou těkavou složku je zařazen za přístrojem pro měření průtoku (9).



Vynález se týká způsobu odlévání polymerních gelů z těkavých směsí monomerů v otevřených formách a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Jedním z nejefektivnějších způsobů výroby tvarovaných předmětů z plastických hmot je odlévání monomerů nebo jejich směsí ve formách za podmínek polymerace. Pro některé účely lze přitom se zvláštní výhodou použít metody odlévání v otevřených formách, např. při odlévání fólií na horizontálních deskách nebo odlévání kontaktních čoček v rotujících otevřených formách ohraničených ostrou hranou. Tento poslední způsob byl dosud použitelný jen pro takové výchozí monomerní směsi, jejichž žádná složka nebyla za podmínek celé operace výrazně těkavá. Jakmile však třeba i jen jeden z použitých monomerů nebo jediná složka použitého ředidla monomerní směsi byla za podmínek polymerace těkavá, docházelo na otevřeném povrchu odlévané směsi k odpařování těkavějších součástí, čímž se měnilo složení povrchových vrstev, takže se získal odlitek značně nehomogenního složení, což mělo zpravidla za následek dalekosáhlou jeho deformaci.

Tak např. kontaktní čočky připravované odstředivým litím z monomerní směsi hydroxy-ethylmetakrylátu a kyseliny akrylové v přítomnosti síťovadla, případně inertních rozpouštědel, byly vždy znehodnoceny tím, že jejich vnitřní plocha byla v důsledku jisté ztráty silněji hydrofilní složky (kyseliny akrylové) méně hydrofilní a odlitá čočka se nekontrolovatelným způsobem svinovala. Podobně gely odlévané ze směsi N-vinylpyrrolidonu a metylmetakrylátu ztrácely na volném povrchu mnohem těkavější metylmetakrylát, následkem čehož byly povrchové vrstvy silněji vodou botnavé a čočky se deformovaly až do té míry, že se po zbotnání obracely nekontrolovatelným způsobem naruby.

Podobné potíže nastávají také při polymeraci prakticky netěkavých monomerů zředěných těkavými rozpouštědly. Použije-li se např. pro polymeraci směsí hydroxyethylmetakrylátu s metakrylátem sodným vody jakožto výhodného rozpouštědla, dochází na otevřeném povrchu k zahušťování směsi odpařováním vody, takže výsledný hydrofilní gel po přivedení do rovnováhy s vodou se na původně obnažené straně silněji smršťuje než na druhé straně, což má opět za následek jeho dalekosáhlou deformaci.

Tyto obtíže, i když ve zmenšené míře se vyskytují i tehdy, když se polymerace monomerní směsí provádí sice s obnaženým povrchem, avšak v uzavřených formách, jestliže před uzavřením formy přišel tento povrch do styku s ochranným plynem, který mohl kratší či delší dobu z povrchu unášet těkavé složky a který se při nejmenším musí v uzavřené formě nasytit do rovnováhy touto složkou a tím snížit její koncentraci při povrchu.

Uvedené nedostatky odstraňuje zcela anebo téměř úplně způsob podle vynálezu, který spočívá v tom, že se k ochrannému plynu, který se přivádí nad volnou hladinu monomerní směsi ve formách, dává takové množství par těkavých složek monomerní směsi, aby bylo dosaženo u každé z nich parciálního tlaku, který odpovídá parciálnímu tlaku dané složky nad monomerní směsí. Ochranný plyn se přitom míchá v přesném poměru s jedním nebo více proudy ochranného plynu nasyceného průchodem čisté těkavé složky termostátované na přesnou teplotu, s výhodou na teplotu okolí aparatury. Jako ochranného plynu se používá výhodně dusíku, argonu, kyslíčnicku uhličitého nebo jiného inertního plynu, případně jejich směsí.

Zařízení k provádění uvedeného způsobu sestává z hlavní potrubní větve pro přívod čistého ochranného plynu k polymerační aparatuře a alespoň jedné vedlejší potrubní větve pro sycení ochranného plynu těkavou složkou, které jsou tvořeny vstupním potrubím spojeným s regulačním ventilem pro nastavení konstantní objemové rychlosti průtoku, za který je zařazen přístroj pro měření průtoku a jejichž výstupní potrubí jsou před polymerační aparaturou spojena ve společný přívod, přičemž před výstupním potrubím vedlejší větve je zařazen saturátor pro čistou těkavou složku monomerní směsi. Vstupní potrubí vedlejší větve je s výhodou spojeno se vstupním potrubím hlavní větve. Saturátor pro čistou těkavou složku může být zařazen za přístrojem pro měření průtoku.

Jako saturátoru je možno použít např. skrápěnou kolonu s oběhovým čerpadlem nebo labyrintový saturátor s volnou hladinou k minimalizaci únosu kapiček. K měření objemových průtoků lze použít např. rotametrů nebo Venturiho trubic.

Vedlejších větví se saturátory se zařazuje tolik, kolik je obsaženo těkavých složek ať monomerů nebo rozpouštědel v monomerní směsi.

Napětí par jednotlivých složek nad danou monomerní směsí se dá poměrně snadno změřit analýzou nosného plynu přivedeného do rovnováhy s touto směsí. Kromě toho lze dostatečně přesně a poměrně spolehlivé informace získat též výpočtem, např. metodou skupinových příspěvků UNIFAC (Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.: Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam 1977). Tato metoda předpokládá, že kapalná fáze je tvořena roztokem molekulových skupin, jejichž příspěvek k celkovému aktivnímu koeficientu složky lze kvantifikovat. Číselné údaje o velikosti interakcí skupin potřebné k výpočtu byly již dvakrát revidovány a doplněny (Maudó E. A., Weidlich U., Gmehling J., Rasmussen P.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 22, 676 (1983)). Spolehlivost této metody lze značně zvýšit při aplikaci na roztoky s omezeným souborem skupin pro podobné typy roztoků, kdy se vypočte podsoubor příspěvků z aktivních koeficientů soustav obsahujících právě jen potřebné skupiny.

Za podmínek, pro které má být zde proveden výpočet, lze použít vztahů pro ideální roztok jako zcela postačující aproximace. K výpočtu parciálního tlaku P složky nad roztokem se pak potřebuje pouze znalost nasycených par P^0 čisté složky při dané teplotě a její množství v kapalně fázi udané molovým zlomkem x . Parciální tlak složky se pak rovná $P = x P^0$.

Úprava ochranného plynu, tj. jeho obohacení parami těkavých složek lze provádět i jinými způsoby. Nejjednodušší, avšak poměrně nákladný způsob podle vynálezu spočívá například v probublávání jemně rozptýleného plynu velkým množstvím dané monomerní směsi stabilizované proti polymeraci přísadou netěkavého inhibitoru, např. chloridu měďnatého v jednom nebo více saturátorech.

Výše popsaný způsob je však mnohem výhodnější a provozně levnější.

Úpravu ochranného plynu podle vynálezu tímto zvláště výhodným způsobem lze provést zejména dvěma způsoby:

a) Snížení stupně nasycení snížením teploty saturátoru, tj. je-li známá závislost tlaku nasycených par na teplotě, lze vypočítat sníženou teplotu (t_2) saturátoru z teploty okolí aparatury (t_1) pomocí vztahu

$$P^0(t_2) = x P^0(t_1).$$

b) Snížení stupně nasycení ředěním plynu. Ochranný plyn je nasycen v saturátoru při vhodné stálé teplotě a stupeň nasycení se sníží zředěním čistým ochranným plynem v poměru (objemy, průtoky, ap.):

$$\text{čistý ochranný plyn} / \text{nasycený ochranný plyn} = (1/x) - 1.$$

Výše uvedenými způsoby lze nasýtit ochranný plyn čistou těkavou složkou, jejíž koncentrace ve směsi je udána molovým zlomkem x . V případě více těkavých složek v kapalině se ochranný plyn vytvoří mísením proudů plynů vhodně nasycených jednotlivými složkami.

Tak například pro přípravu 500 ml/min ochranného plynu pro monomerní směs obsahující jako těkavou složku 2 molová % kyseliny akrylové, lze vyplachování aparatury a polymeraci provést při teplotě 35 °C, při které má čistá akrylová kyselina nasycený tlak par rovný

1,036 kPa, tzn., že její parciální tlak nad uvedenou polymerační směsí je $(2/100) \times 1,036 = 0,0207$ kPa. Bude-li saturátor s kyselinou akrylovou termostatován také na teplotu 35°C , pak musí být průtoky čistého ochranného plynu a ochranného plynu nasyceného kyselinou akrylovou v poměru $(1/0,02) - 1 = 49 : 1$. Pro celkový průtok 500 ml/min to znamená, že průtoky v jednotlivých větvích musí být: 490 ml/min čistého ochranného plynu pro hlavní potrubní větev a 10 ml/min nasyceného ochranného plynu pro vedlejší potrubní větev.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na výkresu, na kterém je schematicky znázorněna jedna z možností zařízení podle vynálezu.

Zařízení sestává z hlavní potrubní větve pro přívod čistého ochranného plynu ze zdroje 1 ochranného plynu do polymerační aparatury 2 a z vedlejší potrubní větve pro sycení ochranného plynu těkavou složkou. Hlavní potrubní větev je tvořena vstupním potrubím 3 spojeným s regulačním ventilem 4 pro nastavení konstantní objemové rychlosti průtoku plynu, za kterým je zařazen přístroj pro měření průtoku plynu 5, na nějž je napojeno výstupní potrubí 6.

Vedlejší potrubní větev je tvořena vstupním potrubím 7 spojeným s regulačním ventilem 8 pro nastavení konstantní objemové rychlosti průtoku, za kterým je upraven přístroj pro měření průtoku 9 spojený s termostatovým saturátorem 10 pro čistou těkavou složku monomerní směsi. Saturátor 10 je napojen přes výstupní potrubí 11 na výstupní potrubí 6 čistého ochranného plynu, takže je vytvořen společný přívod 12 k polymerační aparatuře 2. Vstupní potrubí 7 vedlejší větve může být spojeno se vstupním potrubím 3 hlavní větve, jak je znázorněno na výkrese, nebo může být napojeno na samostatný zdroj ochranného plynu. Saturátor 10 může být ve vedlejší větvi zařazen před i za přístrojem 9 pro měření průtoku. V případě, že je v monomerní směsi obsaženo více těkavých složek, se paralelně připojují mezi zdroj 1 ochranného plynu a společný přívod 12 další vedlejší větve s regulačními ventily, přístroji pro měření průtoku a saturátory. Vedlejších větví se saturátory se přitom zařazuje tolik, kolik je těkavých složek v monomerní směsi. Tyto vedlejší větve nemusí být nutně napojeny na jeden společný zdroj 1 ochranného plynu, ale mohou mít samostatné zdroje ochranného plynu.

Ochranný čistý plyn je veden ze zdroje 1 ochranného plynu vstupním potrubím 3 hlavní větve a vstupním potrubím 7 vedlejší větve přes regulační ventily 4, 8, kterými se nastaví potřebná hodnota průtoku ochranného plynu stanovená např. výše uvedeným výpočtem, která se kontroluje v přístrojích 5, 9 pro měření průtoku plynu. Dále prochází plyn jednak přímo do výstupního potrubí 6 čistého ochranného plynu a jednak přes saturátor 10, kde se sytí těkavou složkou, do výstupního potrubí 11. Proudění z jednotlivých větví se spojují a vedou společným přívodem 12 (kde se čistý ochranný plyn a plyn nasycený těkavou složkou mísí a homogenizuje) do polymerační aparatury 2.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob odlévání polymerních gelů z těkavých směsí monomerů v otevřených formách v přítomnosti ochranného plynu, vyznačený tím, že se v ochranném plynu nad obnaženou hladinou upraví táž koncentrace těkavých složek směsi, jaká je při polymerizační teplotě v rovnovážném stavu nad monomerní směsí.

2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, vyznačené tím, že sestává z hlavní potrubní větve pro přívod čistého ochranného plynu k polymerační aparatuře a alespoň jedné vedlejší potrubní větve pro sycení ochranného plynu těkavou složkou, které jsou tvořeny vstupním potrubím (3, 7) spojeným s regulačním ventilem (4, 8) pro nastavení konstantní objemové rychlosti průtoku, za který je zařazen přístroj pro měření průtoku (5, 9)

a jejichž výstupní potrubí (6, 11) jsou před polymerační aparaturou spojena ve společný přívod (12), přičemž před výstupním potrubím (11) vedlejší větve je zařazen saturátor (10) pro čistou těkavou složku monomerní směsi.

3. Zařízení podle bodu 2 vyznačené tím, že vstupní potrubí (7) vedlejší větve je spojeno se vstupním potrubím (3) hlavní větve.

4. Zařízení podle bodu 2 vyznačené tím, že saturátor (10) pro čistou těkavou složku je zařazen za přístrojem pro měření průtoku (9).

1 výkres

245569

