



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211070

(11) (B1)

(22) Prihlášené 29 10 79
(21) (PV 7347-79)

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 15 05 84

(51) Int. Cl.³

C 08 F 112/08
C 08 F 120/18
C 08 F 120/56

(75)
Autor vynálezu

CHRÁSTOVÁ VIERA ing. CSc., MIKULÁŠOVÁ DARINA prof. ing. DrSc.,
CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby vysokomolekulárných vinylových polymérov

Vynález sa týka spôsobu výroby vysokomolekulárných vinylových polymérov s úzkou distribúciou molekulových hmotností, pričom majú takto pripravené polyméry zvýšenú tepelnú a svetelnú stabilitu.

Pri doterajších spôsoboch výroby vinylových polymérov sa používajú najmä nízkomolekulárne iniciátory rozpustné vo vode alebo v monoméri, vytvárajúce s monomérom homogenný systém.

Takýto spôsob výroby vinylových polymérov radikálovou polymerizáciou má okrem iného nevýhodu v tom, že časť iniciátora zostáva po skončení polymerizácie chemicky viazaná v polymérnom reťazci, čo sa značne negatívne prejavuje pri niektorých fyzikálnych vlastnostiach finálnych výrobkov z týchto polymérov, zvlášť pri ich tepelnej a svetelnej stabilite.

Takto pripravené polyméry sa vyznačujú relatívne širokou distribúciou molekulových hmotností v oblasti nižších hodnôt molekulových hmotností, čo je pre niektoré aplikácie týchto polymérov nevýhodné.

Ako heterogénny iniciátor organického charakteru sa pri radikálovej polymerizácii vinylových monomérov doposiaľ použil oxidovaný práškový polyetylén alebo izotaktický polypropylén. Nevýhoda použitia izotaktického polypropylénu spočíva v tom, že ho pred oxidáciou treba zbaviť zvyškov ataktických podielov extrakciou.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené spôsobom výroby vysokomolekulových vinylových polymérov s úzkou distribúciou molekulových hmotností a zväčšenou tepelnou a svetelnou stabilitou emulznou polymerizáciou v systéme pozostávajúcom z aktivátora 0,26 až

1,45 hmotnostných dielov trietyléntetramínu alebo 0,17 až 0,84 hmotnostných dielov heptahydrátu síranu železnatého a 0,3 hmotnostných dielov dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej a 4,6 až 37,0 hmotnostných dielov ionogénneho alebo neionogénneho emulgátora za prítomnosti heterogénneho iniciátora podľa postupu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa 100 hmotnostných dielov monoméru polymerizuje pri teplote od 5 do 30 °C po dobu 0,5 až 3 hodiny za prítomnosti heterogénneho, vo vode nerozpustného iniciátora, ktorým je oxidovaný, práškový polyvinylchlorid v množstve od 14,8 do 29,6 hmotnostných dielov alebo oxidovaná polyvinylchloridová fólia v množstve 200 hmotnostných dielov vzhľadom na hmotnosť monoméru s obsahom hydroperoxidického kyslíka odpovedajúcim 0,06 až 0,16 % O_2 , pričom sa heterogénny iniciátor v priebehu polymerizácie, alebo po jej ukončení oddelí od reakčnej zmesi filtráciou.

Pri použití oxidovaného, práškového polyvinylchloridu ako heterogénneho iniciátora radikálovej polymerizácie za daných podmienok vznikajú polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou poriadku až 10^7 a pritom úzkou distribúciou molekulových hmotností, čo súvisí s mechanizmom iniciácie v uvedenom systéme, v ktorom sa iniciátor rozpadá len v prvých fázach polymerizácie.

Polyméry takto pripravené neobsahujú zvyškový iniciátor, čo je príčinou ich zvýšenej tepelnej a svetelnej stability. Heterogénny iniciátor možno po krátkodobom kontakte s polymerizačným systémom alebo po skončení polymerizácie od hotového polyméru oddeliť filtráciou a po vysušení a oxidácii opäť použiť s novou polymerizačnou nasadou.

Uvedený spôsob výroby vinylových polymérov predstavuje relatívne jednoduchú cestu k príprave vysokomolekulových štandardov polymérov s úzkou distribúciou molekulových hmotností, ktoré možno zatiaľ pripraviť iba technicky náročnou aniónovou polymerizáciou.

Spôsob konkrétneho postupu je uvedený v nasledujúcich príkladoch.

P r í k l a d 1

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v uvedenom poradí: 14,8 hm. d. oxidovaného práškového polyvinylchloridu (obsah aktívneho kyslíka 0,16 %), 0,26 hm. d. trietyléntetramínu, 37,0 hm. d. neionogénneho emulgátora Slovasol 2 430, čo je v podstate $CH_3-(CH_2)_{23}-(CH_2-CH_2-O)_{29}-C_2H_4OH$, 100 hm. d. prečisteného styrénu a 500 hm. d. vody.

Po uzavretí sa polymerizačná nádoba otáča vo vodnom termostáte pri konštantných otáčkach.

Polymerizácia prebieha dve hodiny pri teplote 30 °C. Po skončení polymerizácie sa polymér oddelí od iniciátora preliatím emulzie cez sklenený filter. Z emulzie sa polymer vyzráža metanolom a vysuší sa.

Konverzia sa vyjadrí v percentách vzhľadom na množstvo použitého monoméru. Po dvojhodinovej polymerizácii vzniká 19 % polystyrénu. Úbytok heterogénneho iniciátora, oxidovaného polyvinylchloridu po polymerizácii bol 0,4 %. Molekulová hmotnosť takto získaného polyméru je $1,1 \cdot 10^7$ a hodnota koeficientu polydisperznosti je 1,38.

P r í k l a d 2

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkuje 29,6 hm. d. oxidovaného práškového polyvinylchloridu (0,06 % aktívneho kyslíka), 0,17 hm. d. heptahydrátu síranu železnatého, 0,3 hm. d. dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (Chelaton III),

13,8 hm. d. ionogénneho emulgátora Mersol H čo je v podstate $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{SO}_3\text{Na}$, 100 hm. d. prečisteného styrénu a 500 hm. d. vody.

Po uzavretí sa polymerizačná nádoba vloží do vodného termostatu a mieša sa magnatickým miešadlom. V inertnej atmosfére sa po dvoch minútach heterogénny iniciátor oddelí od emulzie a polymerizácia pokračuje ďalej.

Z emulzie sa polystyrén vyzráža metanolom a vysuší sa. Po hodinovej polymerizácii vzniká 16 % polystyrénu. Molekulová hmotnosť polystyrénu sa mení z $1,0 \cdot 10^7$ pri 3,5% konverzii na $1,3 \cdot 10^7$ pri 16% konverzii. Koeficient polydisperznosti výsledného polyméru je 1,30.

P r í k l a d 3

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkuje 18,0 hm. d. oxidovaného práškoveho polyvinylchloridu (obsah aktívneho kyslíka 0,16 %), 0,17 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 hm. d. Chelatonu III, 4,6 hm. d. ionogénneho emulgátora Mersolu H, 100 hm. d. prečisteného metylmetakrylátu a 500 hm. d. vody.

Polymerizácia sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po dvojhodinovej polymerizácii sa práškový polyvinylchlorid oddelí od emulzie cez sklenený filter a z emulzie sa polymetylmetakrylát vyzráža metanolom.

Po dvojhodinovej polymerizácii vzniká 74 % polyméru. Molekulová hmotnosť takto získaného polymetylmetakrylátu je $0,9 \cdot 10^7$ a hodnota koeficientu polydisperznosti je 1,45.

P r í k l a d 4

Do polymerizačnej nádoby sa dávkujú nasledujúce komponenty: 25 hm. d. oxidovaného práškoveho polyvinylchloridu (0,12 % aktívneho kyslíka), 0,7 hm. d. trietyléntetramínu, 18,0 hm. d. ionogénneho emulgátora Mersolu H, 4,5 hm. d. etylacetátu a 100 hm. d. prečisteného akrylamidu.

Polymerizácia sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po dvojhodinovej polymerizácii sa práškový iniciátor oddelí od emulzie cez sklenený filter a z emulzie sa polyakrylamid vyzráža acetónom. Po dvojhodinovej polymerizácii vzniká 16 % polyakrylamidu s molekulovou hmotnosťou $0,8 \cdot 10^7$.

P r í k l a d 5

Do polymerizačnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v poradí: 200 hm. d. naoxidovanej polyvinylchloridovej fólie s obsahom aktívneho kyslíka 0,07 %, 1,84 hm. d. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,45 hm. d. trietyléntetramínu, 14,3 hm. d. neionogénneho emulgátora Slovasolu 2 430, 100 hm. d. prečisteného metylmetakrylátu a 1 000 hm. d. vody. Polymerizácia prebieha 30 minút pri teplote 30 °C.

Spracovanie produktu sa robí tým istým postupom ako v príklade 1. Po polhodinovej polymerizácii vzniká 41 % polymetylmetakrylátu. Molekulová hmotnosť pripraveného polyméru je $1,2 \cdot 10^7$.

Skutočnosť, že iniciátor možno oddeliť od polymerizačného systému bez náročnej technickej úpravy technologického zariadenia umožňuje využiť vynález bezprostredne pri výrobe príslušných plastických látok, pričom neprítomnosť stôp iniciátora zabezpečuje vyššiu tepelnú a svetelnú odolnosť pri spracovaní polymérov, prípadne pri mechanickom a tepelnom namáhaní hotových výrobkov.

Iniciátor po polymerizácii možno po malej úprave opäť použiť pre iniciovanie polymerizácie s novou polymerizačnou násadou.

Technicky a ekonomicky výhodné použitie vynálezu spočíva v jednoduchom spôsobe polymerizácie, v málo komponentnom systéme, ktorý je v prípade použitia dvojzložkového aktivátora typu heptahydrát síranu železnatého - dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej veľmi málo citlivý na stopy kyslíka.

Výšku molekulovej hmotnosti možno regulovať zmenou koncentrácie zložiek polymerizačného systému. Molekulovú hmotnosť znižuje napríklad zvyšujúci sa obsah trietyléntetramínu ako aj prítomnosť iných, bežných regulátorov.

Polydisperznosť vznikajúceho polyméru možno čiastočne regulovať koncentráciou heterogénneho iniciátora a typom aktivátora. Vinylové polyméry s extrémne vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym koeficientom polymolekularity možno najvýhodnejšie pripraviť v polymerizačnom systéme s čo najkratšou dobou kontaktu emulzie s heterogénnym práškovým iniciátorom v prvých fázach polymerizácie.

Takto pripravené polyméry s nízkym koeficientom polymolekularity možno použiť ako štandardy napríklad pri kalibrácii zariadení pre gélovú permeačnú chromatografiu, alebo pri tenkovrstvovej chromatografii.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby vysokomolekulárnych vinylových polymérov s úzkou distribúciou molekulových hmotností a zlepšenou tepelnou a svetelnou stabilitou emulznou polymerizáciou v systéme pozostávajúcom z aktivátora 0,26 až 1,45 hmotnostných dielov trietyléntetramínu alebo 0,17 až 1,84 hmotnostných dielov heptahydrátu síranu železnatého a 0,3 hmotnostných dielov dvojsodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej a 4,6 až 37,0 hmotnostných dielov ionogénneho alebo neionogénneho emulgátora za prítomnosti heterogénneho iniciátora vyznačujúci sa tým, že sa 100 hmotnostných dielov monoméru polymerizuje pri teplote od 5 do 30 °C po dobu 0,5 až 3 hodiny za prítomnosti heterogénneho, vo vode nerozpustného iniciátora, ktorým je oxidovaný práškový polyvinylchlorid v množstve od 14,8 do 29,6 hmotnostných dielov, alebo oxidovaná polyvinylchloridová fólia v množstve 200 hmotnostných dielov vzhľadom na hmotnosť monoméru s obsahom hydroperoxidického kyslíka odpovedajúcim 0,06 až 0,16 % O₂, pričom sa heterogénny iniciátor v priebehu polymerizácie alebo po jej ukončení oddelí od reakčnej zmesi filtráciou.