



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233520

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 03 01 83
(21) (PV 24-83)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 2/18
(G 08 F 2/18, 2/20)
C 08 F 20/26//
B 01 D 15/08

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

VÍŠKA JARMIL, RNDr. CSc., HOSTĚŘÁDKY, SLAVÍKOVÁ ALENA,
VYKOUPILO JIŘÍ prom. chem., BRNO

(54) Způsob dispergace organické monomerní fáze
obsahující hydroxyalkylmethakryláty

Porézní suspenzní kopolymery nacházejí uplatnění ve vysoce účinné kapalinové chromatografii. Požadované velikosti kulových částic v oboru 3 až 25 μm je podle vynálezu možno dosáhnout bez přílišných nároků na dispergaci a na stabilizátory disperze polymerací za přítomnosti aduktu ketonu s hydrogensířičitanem nebo ketonu a sířičité sloučeniny jako disířičitanu, hydrogensířičitanu, sířičitanu, kysličníku sířičitého a látek sířičité sloučeniny uvolňujících. S výhodou se použije cyklohexanon a disířičitan sodný nebo draselný.

Vynález se týká dispergace organické monomerní fáze ve vodném disperzním prostředí při suspenzní perlové polymeraci.

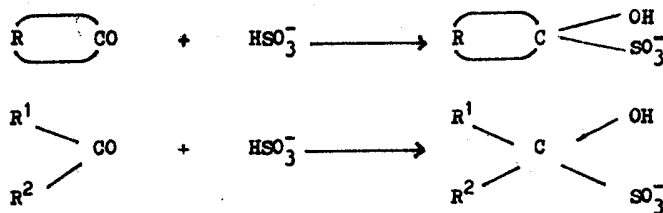
Při suspenzní perlové polymeraci se organická monomerní fáze mícháním disperguje ve vodném disperzním prostředí. Organická monomerní fáze je tvořena jedním či několika monomery, případně rozpouštědly či ředidly s různou solvatační schopností pro vznikající polymer a iniciátorem polymerace. Vodné disperzní prostředí tvoří voda a přísady stabilizátorů disperze. Organická monomerní fáze a disperzní vodná fáze tvoří spolu polymerační směs. Stabilizátory disperze jsou obvykle organické polymery, například škrob, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, polyakrylamid, želatina apod. Jejich stabilizační účinek spočívá v zpomalování koalescence kapiček organické monomerní fáze vytvářených mícháním polymerační směsi. Velikost kapiček monomerní, a tím i velikost částic polymeru je primárně určena intenzitou dispergace, tedy geometrií míchadla a nádoby a rychlostí míchání. Stabilizátory disperze přispívají k velikosti kapiček mohutností svého stabilizačního účinku a zvyšování viskozity vodného disperzního prostředí. Oba vlivy vedou ke zmenšování velikosti kapiček monomerní fáze. Stabilizátory nesmí snižovat mezifázové povrchové napětí nebo jen nepatrně, protože tímto účinkem by došlo k emulzní polymeraci za vzniku podstatně menších částic (kolem $1\text{ }\mu\text{m}$ a menších), které nejsou jako perlový polymer použitelné.

S používanými stabilizátory disperze je možno bez potíží připravovat částice o velikosti $0,1$ až několik milimetrů. Jisté potíže nastávají u částic menších jak $0,1\text{ mm}$ a velmi obtížně se připravují částice kolem $0,01\text{ mm}$. V závislosti na složení polymeračního systému není možno v některých případech zmenšit velikost kapiček monomerní fáze na $0,01\text{ mm}$ a méně ani volbou stabilizátoru, ani jeho viskozitními schopnostmi ani zintenzivněním míchání. Tento problém je při přípravě 2-hydroxyethylmethakrylátethylendimethakrylátových kopolymerů o velikosti částic 3 až $25\text{ }\mu\text{m}$. Použití málo účinných povrchově aktivních látek nevede k cíli, protože vedle suspenzního polymeru se současně tvoří i emulzní polymer.

Uvedený nedostatek řeší způsob dispergace organické monomerní fáze obsahující hydroxyalkylmethakryláty, síťovadla a rozpouštědla ve vodném disperzním prostředí se stabilizátory disperze před suspenzní polymerací, vyznačený tím, že se provádí za přítomnosti aduktu hydrogensířičitanu a ketonu zvoleného ze skupiny zahrnující cyklohexanon a methylfenylketon a/nebo za přítomnosti ketonu zvoleného ze skupiny zahrnující cyklohexanon a methylfenylketon a sířičitanové sloučeniny umožňující vznik aduktu s hydrogensířičitanem, zvolené ze souboru zahrnujícího hydrogensířičitany, disiřičitany a sířičitany alkalických kovů a amoniak, kyselinu sířičitou a kysličník sířičitý v množstvích 20 až $0,0001$ hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů organické monomerní fáze. Ketonem v aduktu nebo v reakční směsi pro jeho tvorbu je s výhodou cyklohexanon a sířičitanovou sloučeninou je s výhodou disiřičitan sodný nebo draselný.

Pokud je rozpouštědlem přidávaným do organické monomerní fáze cyklohexanol obsahující jako příměs cyklohexanon, nemusí se keton přidávat popřípadě se jeho obsah upraví přidávkou dalšího cyklohexanonu na požadovanou výši.

Účinek vynálezu spočívá v tom, že bez větších nároků na dispergaci je možno připravovat například 2-hydroxyethylmethakrylát-ethylendimethakrylátové kopolymery perlovou suspenzní polymerací ve vodném disperzním prostředí o velikosti částic v oboru 3 až $25\text{ }\mu\text{m}$. Takové částice jsou vhodnou surovinou pro přípravu adsorbentů, používaných ve vysoce účinné kapalinové chromatografii. Volbou velikosti přídavku aduktu respektive velikosti přídavku ketonu a sířičitanové sloučeniny je možno v jistých mezích řídit velikost částic. Účinnou sloučeninou je pravděpodobně adukt ketonu a sířičitanu dodávaný k polymerační směsi, nebo v ní vznikající podle schématu,



v němž R, R¹ a R² jsou uhlovodíkové zbytky. Samostatné přísady buď ketonu nebo siřičité sloučeniny jsou neúčinné. Působení aduktu některé stabilizátory suspenze potenciují například polyvinylalkohol nebo škrob, jiné například polyvinylpyrolidon jsou bez vlivu. Z toho důvodu je koncentrace jednotlivých účinných látek v polymerační směsi značně rozdílná, jak je ilustrováno níže uvedenými příklady.

Příklad 1

Příprava aduktu cyklohexanonu s hydrogensířičitanem: K 20 g cyklohexanonu bylo přidáno 4,56 g disiřičitanu draselného (K₂S₂O₅) v 10 ml vody. Směs byla za míchání vyhřátá a 30 min míchána při teplotě 60 °C. Po ochlazení byla vzniklá sraženina odfiltrována a ne nuti promyta 10 ml ledové vody. Adukt byl vysušen při laboratorní teplotě.

Provedení polymerace:

Do dvoulitrového duplikátorového polymerizátoru, opatřeného kotvovým míchadlem, teploměrem a trubicemi pro přívod a odvod plynu bylo nasazeno vodné disperzní prostředí o složení 600 ml vody, 6 g polyvinylpyrolidonu K-90 (mol. hmotnost 700 000 D) a 10,5 g škrobu. Po odstranění vzduchu vyfoukáním proudem dusíku byla k vodné fázi přidávána monomerní fáze o složení 39,8 g 2-hydroxyethylmethakrylátu, 25,52 g ethylenglykoldimethakrylátu, 100 g cyklohexanolu, 6,54 g dodekanolu a 0,66 g azobisisobutyronitrilu. Po vypuzení vzduchu z celé polymerační směsi proudem dusíku bylo do ní přidáno 2,4 g aduktu cyklohexanolu s hydrogensířičitanem.

Polymerizátor byl uzavřen a za míchání 1 000 otáček za minutu byla směs polymerována při 60 °C po dobu 10 hodin. Byly získány kulaté částice kopolymeru 2-hydroxyethylmethakrylát - ethylendimethakrylát o velikosti 15 až 25 μm. Bez přísady aduktu vznikly částice o velikosti 25 až 50 μm. Naopak, jestliže bylo spolu s aduktem přidáno 2,8 g cyklohexanonu, který potlačil jeho disociaci na keton a hydrogensířičitan, byly získány částice kopolymeru o velikosti 8 až 16 μm.

Příklad 2

Pro přípravu organické monomerní fáze dle příkladu 1 bylo použito cyklohexanolu obsahujícího 1,2 % cyklohexanonu (1,2 g cyklohexanonu). Vodné disperzní prostředí bylo stejné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že neobsahovalo škrob. Do polymerační směsi bylo přidáno 6 g disiřičitanu draselného. Polymerací dle příkladu 1 byly získány částice kopolymeru o velikosti 5 až 15 μm. Bez přísady disiřičitanu vznikly částice o velikosti 25 až 40 μm.

Příklad 3

Do organické monomerní fáze dle příkladu 1 bylo přidáno 2,5 g methylfenylketonu (acetonu) a do celé polymerační směsi podle příkladu 1 bylo přidáno 1,2 g dvojsířičitanu sodného. Polymerace poskytla částice kopolymeru o velikosti 5 až 25 μm.

P ř í k l a d 4

Do polymerační směsi o složení 39,84 g 2-hydroxyethylmethakrylátu, 25,52 g ethylenglykoldimethakrylátu, 85,13 g cyklohexanolu, 0,66 g azobisisobutyronitrilu, 600 ml vody, 6 g polyvinylpyrrolidonu K-90 a 10,5 g škrobu, obsahující proměnné množství cyklohexanonu (0,85 až 4,3 g) bylo přidáno 1,2 g disiřičitanu sodného. Polymerací podle příkladu 1 byly získány částice kopolymeru této velikosti:

Obsah cyklohexanonu (g)	0,85	1,05	2,1	4,3
Velikost částic (μm)	13-25	11-22	8-17	5-15

P ř í k l a d 5

Směs o složení 39,8 g 2-hydroxyethylmethakrylátu, 25,52 g ethylenglykoldimethakrylátu, 100 g cyklohexanolu, 6,54 g dodekanolu, 600 ml vody, 6 g polyvinylpyrrolidonu K-90 a 10,5 g škrobu obsahující proměnné množství cyklohexanonu a disiřičitanu sodného byla polymerizována dle příkladu 1 a připravený kopolymer měl tuto velikost částic.

obsah cyklohexanonu (g)	obsah disiřičitanu sodného (g)	velikost částic (μm)
1,1	0,9	10 - 22
2,8	0,9	8 - 19
2,8	1,2	6 - 16
0,1	1,2	30 - 50
-	1,2	30 - 50

P ř í k l a d 6

K polymerační směsi dle příkladu 5, obsahující 1,2 g cyklohexanonu bylo před polymerací přidáno 0,32 g disiřičitanu draselného a stechiometrické množství roztoku kyseliny sírové (2,7 ml roztoku obsahujícího ve 100 ml 5,32 g 96% kyseliny sírové) pro uvolnění kysličníku siřičitého. Polymerací dle příkladu 1 byl připraven kopolymer o velikosti částic 10 až 22 μm. Bez přítomnosti kysličníku siřičitého vznikly částice kopolymeru o cca dvojnásobné velikosti.

P ř í k l a d 7

Byla polymerována směs o složení 17,4 g 2-hydroxyethylmethakrylát, 65,2 g ethylenglykoldimethakrylátu, 66 g cyklohexanolu, 43,8 g dodekanolu, 0,8 g azobisisobutyronitrilu, 600 ml vody a 33,3 g polyvinylalkoholu (viskozita 4% vodného roztoku $5 \cdot 10^{-2}$ Pas, stupeň hydrolyzy 88 mol.%) obsahující proměnné množství cyklohexanonu a disiřičitanu draselného. V závislosti na obsahu ketonu a disiřičitanu vznikl kopolymer o této velikosti částic:

obsah cyklohexanonu (g)	obsah disiřičitanu draselného (g)	velikost částic (μm)
1,5	0,06	<5
1,0	0,06	<10
1,0	-	30 - 50
0,5	0,06	<15

obsah cyklohexanonu (g)	obsah disiřitanu draselného (g)	velikost částic (μm)
0,07	0,06	10 - 20
0,07	0,03	15 - 25
0,07	0,015	25 - 40

P ř í k l a d 8

K organické monomerní fázi podle příkladu 1 bylo přidáno 2,5 g cyklohexanu a do celé polymerační směsi podle příkladu 1 bylo přidáno 1,2 g siřičitanu sodného. Polymerací byl připraven kopolymer o velikosti částic 10 až 22 μm . Jestliže bylo místo siřičitanu sodného použito hydrogensiřičitanu sodného, činila velikost částic 7 až 17 μm .

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob dispergace organické monomerní fáze obsahující hydroxyalkylmethakryláty, síťovadlo a rozpouštědla ve vodném disperaním prostředí se stabilizátory disperze, před suspenzní polymerací, vyznačený tím, že se provádí za přítomnosti aduktu hydrogensiřičitanu a ketonu zvoleného ze skupiny zahrnující cyklohexanon a methylfenylketon a/nebo za přítomnosti ketonu zvoleného ze skupiny zahrnující cyklohexanon a methylfenylketon a siřičitanové sloučeniny umožňující vznik aduktu s hydrogensiřičitanem, zvolené ze seuboru zahrnujícího hydrogensiřičitany, disiřičitany a siřičitany alkalických kovů a amonia, kyselinu siřičitou a kysličník siřičitý v množstvích 20 až 0,0001 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů organické monomerní fáze.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že ketonem v aduktu nebo v reakční směsi pro jeho tvorbu je cyklohexanon.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že siřičitanovou sloučeninou je disiřičitan sodný nebo draselný.