

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **213918**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **384835**

(22) Data zgłoszenia: **01.04.2008**

(51) Int.Cl.

*C08F 2/18 (2006.01)*

*C08F 2/44 (2006.01)*

*C08F 114/06 (2006.01)*

*C08F 292/00 (2006.01)*

(54) **Sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu w obecności nanonapełniacza**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**12.10.2009 BUP 21/09**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.05.2013 WUP 05/13**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ  
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARIA OBŁÓJ-MUZAJ, Warszawa, PL  
AGNIESZKA ABRAMOWICZ, Warszawa, PL  
JAKUB RUCIŃSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jolanta Rosińska**

**PL 213918 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu, w obecności napełniacza o uziarnieniu w rozmiarze nanometrów.

Proces typowej suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu prowadzi do otrzymania ziarna poli(chlorku winylu) (PVC) o konkretnych właściwościach mechanicznych, uzależnionych w największej mierze od ciężaru cząsteczkowego (wyrażanego w celach handlowych stałą Fikentschera, czyli tzw. liczbą K). W procesie przetwórstwa PVC dodaje się środki pomocnicze, które pozwalają uzyskać żądane właściwości wyrobu. W celu poprawienia właściwości mechanicznych dodaje się w procesie przetwórstwa rozmaite modyfikatory.

W różnych ośrodkach prowadzi się prace nad wprowadzaniem napełniaczy w rozmiarze nano-, głównie glinokrzemianów warstwowych (montmorylonit) lub strącanego węgla wapnia, w etapie przetwórstwa proszku PVC na wyroby finalne. W etapie przetwórstwa uzyskanie poprawy właściwości mechanicznych PVC jest możliwe przy dodatku nanonapełniacza zwykle przekraczającym 5% wagowych, nawet do kilkunastu % wagowych, przy czym istotna poprawa notowana jest dla 6-10% wag./PVC. Z doniesień literaturowych wynika, że przy zastosowaniu glinok, czyli krzemianów warstwowych np. typu montmorylonitu, występują problemy z utrzymaniem odporności termicznej PVC, ponieważ sole amonowe używane do wstępnego preparowania glinok powodują degradację PVC (Trlica J., Kalcdova A., Malac Z., Simonik J., Pospisil L., materiały konferencji ANTEC 2001. Dallas. 6-10 maja 2001, Komunikat 415).

Nieliczne są doniesienia o pracach nad otrzymywaniem nanokompozytów PVC bezpośrednio w etapie polimeryzacji. Znacząca różnica między tymi sposobami polega na tym, że w etapie przetwórstwa można do PVC wprowadzić najrozmaitsze materiały (skutek ich wprowadzenia wyrazi się w poprawie lub pogorszeniu właściwości wyrobu), natomiast w polimeryzacji wiele dodatków może powodować inhibitowanie reakcji, nadmierną aglomerację ziarna (aż do zablokowania mieszaniny polimeryzacyjnej) i inne niekorzystne skutki, w tym także pogorszenie właściwości.

Pierwsze doniesienia literaturowe na temat nanokompozytów PVC otrzymywanych w etapie polimeryzacji dotyczą wprowadzania montmorylonitu różnie preparowanego {dwuhydroksychlorkiem 2,2'azobis[2-amidynopropanu] chlorkiem trimetyloamonowym([2-metakryloiloksy)etylu] lub bromkiem  $\omega$ -alkenylotrimetyloamonowym} jako składnika mieszaniny reakcyjnej w polimeryzacji emulsyjnej lub suspensyjnej chlorku winylu [1. Aguilar-Solis C., Xu Y., Brittain W. J.: „PVC Nanocomposites via Emulsion and Suspension Polymerization” Polymer Preprints. No. 2. Vol. 43. 2002. s. 1019-1020; 2. Xu Y., Malaba D., Fluang X., Aguilar-Solis C., Brittain W. J.: Polymer layered silicate nanocomposites by suspension and emulsion polymerizations: PVC - MMT nanocomposites. Polymer Preprints 43(2), 2002. s.1312-1313]. Autorzy prac 1 i 2 wytwarzali nanokompozyty PVC w skali laboratoryjnej, dodając odpowiednie ilości glinki do mieszaniny polimeryzacyjnej - w przypadku polimeryzacji suspensyjnej, a do spolimeryzowanego już lateksu PVC w przypadku emulsyjnej - i badali stopień zdyspergowania nanonapełniacza metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Nie badano właściwości mechanicznych z uwagi na bardzo małe ilości otrzymanych produktów.

Publikacje chińskie dotyczące polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu [3. Pan M., Shi X., Li X., Hu H., Hang L.: "Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization", Journal of Applied polymer Science (2004). 94(1), s. 277-286; 4. Shi X., Pan M., Li X., Hang L., Ding H.: "Study on the morphology and properties of PVC/Na + - MMT nanocomposites prepared by in situ emulsion polymerization", Gaofenzi Xuebao (2004), (1), 149-152] donoszą o otrzymaniu kompozytów z glinkami w rodzaju montmorylonitu (glinokrzemian warstwowy) bezpośrednio w procesie polimeryzacji emulsyjnej. Publikacje zawierają informacje o poprawie właściwości mechanicznych PVC, - przy dodatku 5% wag. montmorylonitu/chlorek winylu obserwowano wzrost wytrzymałości polimeru na rozciąganie o 31% i wzrost modułu Younga o 54%, podczas gdy dodatek 1% montmorylonitu/chlorek winylu powoduje jedynie nieznaczny wzrost, o 4%, wydłużenia przy zerwaniu [5. Gong F., Feng M., Zhao Ch., Hang S., Yang M.: „Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via *in situ* suspension polymerization". Polymer-Testing (2004). 23(7), 847-853].

Innym nanonapełniaczem stosowanym bezpośrednio w procesie suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu jest CaCO<sub>3</sub> preparowany np. estrami [6. Ye L., Chen D., Liu J., Mao L., Bing J., Xie J., Li X.: "Influence of surface treatment on in-situ suspension polymerization of PVC/nano CaCO<sub>3</sub> com-

posite". Zhongguo Suliao (2002), 16 (6), 39-43: 7. Sheng S., Xu Y., Jia Y.: "Preparation of nanoparticle - modified polyvinyl chloride resin", opis patentowy CN 1392177-2003 r. lub kwasem stearynowym [8. Han H.: "In - situ preparation of polyvinyl chloride composite containing nano-CaCO<sub>3</sub>", opis patentowy CN 1353121 - 2002 r. CaCO<sub>3</sub> może być dodawany w etapie polimeryzacji chlorku winylu w postaci suspensji lub mikroemulsji wodnej [8. i 9: Zhang X., Zhou J., An Z., Song X., Huang D. "In situ polymerization and comprehensive dispersion technology for preparing nanometer calcium carbonate - modified PVC resins" opis patentowy CN 1468901 - 2004 r.

W chińskim opisie patentowym [10. Li Ch., Hang L., Sun S.: "Inorganic nanoparticle containing poly(vinyl chloride)nanocomposite material". CN 1618865 -2005], przedstawiono sposób sporządzania nanokompozytów PVC. Proces polimeryzacji chlorku winylu prowadzono w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 1 MPa u obecności modyfikowanych nanonapełniaczy, mianowicie CaCO<sub>3</sub> modyfikowanego stearynianami lub SiO<sub>2</sub> funkcjonalizowanego silanami lub TiO<sub>2</sub> funkcjonalizowanego tytanianami. Tak otrzymane kompozyty PVC mieszano z PVC, stabilizatorami termicznymi, modyfikatorami i dodatkowo nanonapełniaczami i przetwarzano w temp. 140-180°C uzyskując nowe nanokompozyty PVC. Nie podano bliżej ich właściwości.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zastosowanie w procesie polimeryzacji dodatku nanonapełniacza w postaci krzemionki o budowie sferycznej i wąskim rozrzucie wielkości ziarna, powoduje istotną poprawę właściwości mechanicznych PVC, przy znacznie mniejszych, niż stosowane w przetwórstwie (od 5% wagowych), ilościach nanonapełniacza. Fakt ten pozwala zrezygnować z odpowiednich dodatków modyfikujących w etapie przetwarzania na wyroby finalne, a przynajmniej bardzo znacząco zmniejszyć ich ilości.

Zastosowanie dodatku takiego nanonapełniacza w procesie polimeryzacji prowadzonym w zakresie temperatur typowym dla polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu tj. 50-70°C, powoduje: dla wyrobów miękkich - wzrost wytrzymałości PVC na rozciąganie nawet o 40% oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu do 30%, dla wyrobów twardych - wzrost udarności o 60% (w stosunku do PVC bez dodatku nanonapełniacza).

Sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu, w temperaturze 50-70°C, z zastosowaniem stabilizatorów suspensji i inicjatorów wolnorodnikowych oraz z dodatkiem napełniacza w rozmiarze nanometrów, charakteryzuje się tym, że polimeryzację prowadzi się w mieszaninie zawierającej jako nanonapełniacz krzemionkę niefunkcjonalizowaną w postaci nanosfer o średnim rozmiarze ziarna pierwotnego 1-200 nm, w ilości 0,001-5% wagowych w stosunku do chlorku winylu, przy czym nanonapełniacz wprowadza się do mieszanin) polimeryzacyjnej w postaci zolu, żelu, proszku lub w postaci wodnej dyspersji proszku, ewentualnie stabilizowanej koloidem ochronnym, jednorazowo, porcjami lub w sposób ciągły.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować dodatek nanokrzemionkę sferyczną w ilości 0,01-3% wagowych w stosunku do chlorku winylu, najkorzystniej w ilości 0,1-2% wagowych w stosunku do chlorku winylu.

Korzystnie wodną dyspersję nanokrzemionki sferycznej stabilizuje się koloidem z grupy pochodnych metylocelulozy i/lub z grupy polialkoholi winylu).

Proces polimeryzacji z zastosowaniem dodatku nanokrzemionki sferycznej według wynalazku prowadzi się przy użyciu znanych stabilizatorów suspensji, na przykład pochodnych metylohydroksypropylocelulozy i/lub polialkoholi winylowych) I- lub II-rzędowych lub ich mieszanin, oraz znanych inicjatorów wolnorodnikowych, np. z grupy nadtlenków, nadtlenoestrów i nadtlenodiwęglanów.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty polimeryzacji, w zależności od temperatury prowadzenia procesu charakteryzujące się różnymi liczbami K, spełniają wszystkie wymagania norm jak dla PVC, a ich właściwości mechaniczne są znacznie lepsze niż standardowych typów PVC.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku oraz uzyskane wyniki ilustrują przykłady i tabele.

#### P r z y k ł a d y

W celu wyeliminowania wpływu innych czynników na przebieg procesu, wszystkie przykłady polimeryzacji ilustrujące sposób według wynalazku oraz przykłady porównawcze przeprowadzono w tym samym reaktorze i w takich samych warunkach zmieniając jedynie temperaturę polimeryzacji, sposób dozowania oraz ilość i postać stosowanego dodatku nanonapełniacza.

Do reaktora polimeryzacji o pojemności 1.5 L wprowadzano wodę zdemineralizowaną (540 ml), wodne roztwory stabilizatorów suspensji: polialkohol winylowy) I-rzędowy oraz metylohydroksypropylocelulozę 1:1 (w sumie 0,28 g w przeliczeniu na suchą masę), mieszaninę inicjatorów: nadtloneo-dekianianu 1,1,3,3-tetrametylobutyłu oraz nadtlenediwęglanu di-(2-etyloheksylu) w proporcji 1:2, w ilości sumarycznej 0,1% wag./VC oraz nanokrzemionkę. Z reaktora usuwano powietrze i wprowadzano 410 g chlorku winylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano i utrzymywano zadaną temperaturę polimeryzacji. Reakcję przerywano po 4 godzinach i badano właściwości uzyskanego polimeru w procesie przetwórstwa, na mieszankach przyrządzonych wg opisu jak niżej.

Nanokrzemionkę wprowadzano bądź jednorazowo na początku polimeryzacji (sposób I), w dwóch (sposób II) lub trzech porcjach (sposób III) (pierwsza porcja przy załadunku reaktora, wraz z innymi składnikami mieszaniny polimeryzacyjnej, druga porcja po 1 godz., trzecia po 2 godz. od osiągnięcia temperatury polimeryzacji), albo w sposób ciągły w trakcie procesu (sposób IV), z prędkością umożliwiającą wprowadzenie całej ilości w czasie 3 pierwszych godzin polimeryzacji.

Z otrzymanych proszków PVC sporządzono mieszanki przetwórcze zmiękczone (tab.1) i twarde (tab. 2).

Mieszaniny plastyfikowane miały skład: PVC - 100 cz. wag., plastyfikator ftalan diizononylowy DINP - 40 cz. wag., ciekły stabilizator cynoorganiczny (MARK MOK 17. Akros) - 4 cz. wag. Badania plastografometryczne prowadzono, przy użyciu laboratoryjnego urządzenia Brabendera typ Plasti-Corder 2200-3, pojemność komory mieszacza wynosiła 50 cm<sup>3</sup>, masa wsadu 54 g. Temperatura komory wynosiła 150°C, obroty rotorów 20 min<sup>-1</sup>. Zżelowane plastyfikaty wyładowane z komory były (bez ochładzania) walcowane na płyty i prasowane na płytki o grubości 1,5 mm. Wycięto z nich kształtki do badań wytrzymałościowych.

Skład mieszanin nieplastyfikowanych (twardych): PVC - 100 cz. wag., stabilizator cynoorganiczny (MARK MOK 17. Akros) - 4 cz. wag., smar Loxiol G60 - 1 cz. wag. Temperatura komory wynosiła 175°C, obroty rotorów 30 min<sup>-1</sup>. Zżelowany materiał wyładowany z komory był (bez ochładzania) walcowany na płyty i prasowany na płytki o grubości 3 mm. Wycięto z nich kształtki do badania udurowienia.

T a b e l a 1  
Właściwości polimeru PVC z dodatkiem nanokrzemionki i bez.  
Mieszanki plastyfikowane.

Temp. polim. [°C]	Nanonapełniacz	Postać napełniacza	Stężenie nanokrzemionki [%]	Sposób wprowadzania nanokrzemionki	Wytrzymałość na rozciąganie		Wydłużenie względne przy zerwaniu	
					[MPa]	% wzrostu	[%]	% wzrostu
50	-	-	-	-	19,3	-	175,7	-
57	-	-	-	-	18,0	-	174,7	-
65	-	-	-	-	15,6	-	158,5	-
50	SiO <sub>2</sub>	Zol	0,001	I	19,8	2,6	180,2	2,6
			2	II	24,1	24,9	228,3	29,9
			10	III	22,3	15,5	207,8	18,3
57	SiO <sub>2</sub>	Zol	0,1	I	22,8	26,7	189,0	8,2
			3	I	23,6	31,1	218,2	24,9
			10	IV	22,1	22,8	206,1	18,0
57	SiO <sub>2</sub>	Proszek	0,001	I	18,9	5,0	181,0	3,6
			3	III	23,4	30,0	216,7	24,0
			10	II	22,1	22,8	205,9	17,9
65	SiO <sub>2</sub>	Dyspersja	0,01	II	17,1	9,6	170,0	7,3
			3	IV	22,1	41,7	205,3	29,5
			9	III	18,6	19,2	176,2	11,2

Tabela 2  
Właściwości polimeru PVC z dodatkiem nanokrzemionki i bez. Temp. polimeryzacji 57°C.  
Mieszanki PVC nieplastyfikowane (twarde).

Nanonapełniacz	Postać napełniacza w polim.	Stężenie nanokrzemionki [%]	Sposób wprowadzania nanokrzemionki	Udarność z karbem [kJ/m <sup>2</sup> ]	% wzrostu udarności	Twardość Shore'a [D]
-	-	-	-	6,8		89
SiO <sub>2</sub>	Zol	0,1	I	7,1	4,4	88
SiO <sub>2</sub>	Dyspersja	1	II	9,6	41,0	89
SiO <sub>2</sub>	Proszek	3	III	11,1	63,2	88

Stwierdzono, że uzyskane wyniki poprawy właściwości mechanicznych PVC w przypadku stosowania dodatku nanonapełniacza w procesie polimeryzacji były zależne przede wszystkim od rodzaju zastosowanego napełniacza i jego ilości w mieszaninie, w mniejszym stopniu od postaci w jakiej był wprowadzany, a nie od sposobu wprowadzania do mieszaniny polimeryzacyjnej.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu, w temperaturze 50-70°C, z zastosowaniem stabilizatorów suspensji i inicjatorów wolnorodnikowych oraz z dodatkiem napełniacza w rozmiarze nanometrów, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w mieszaninie zawierającej jako nanonapełniacz krzemionkę w postaci nanosfer o średnim rozmiarze ziarna pierwotnego 1-200 nm, w ilości 0,001-5% wagowych w stosunku do chlorku winylu, przy czym nanonapełniacz wprowadza się do mieszaniny polimeryzacyjnej w postaci zolu, żelu, proszku lub w postaci wodnej dyspersji proszku, ewentualnie stabilizowanej koloidem ochronnym, jednorazowo, porcjami lub w sposób ciągły.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek nanokrzemionki sferycznej w ilości 0.01-3%, najkorzystniej w ilości 0,1-2% wagowych, w stosunku do chlorku winylu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodną dyspersję nanokrzemionki stabilizuje się koloidem z grupy pochodnych metylocelulozy i/lub z grupy poli(alkoholi winylu).

