



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217869

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 10/10
C 08 F 210/10

(22) Přihlášeno 05 03 81
(21) (PV 1566-81)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 11 84

(75)

Autor vynálezu

TOMAN LUDĚK ing. CSc., MAREK MIROSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob polymerizace isobutylenu a kopolymerizace isobutylenu
s cyklopenténem

Předmětem vynálezu je způsob polymerizace isobutylenu a kopolymerizace isobutylenu s cyklopenténem v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru ze teploty 313 až 133 K, který spočívá v tom, že polymerizace, respektive kopolymerizace se vyvolává nebo urychluje přidávkou amoniaku jako aktivátoru. Rychlost polymerizace se řídí dávkováním iniciátoru a aktivátoru, případně dávkováním obou složek najednou.

Molární poměr aktivátoru k iniciátoru se pohybuje v rozsahu $2 \cdot 10^4$ až 0,1 a s výhodou v rozsahu 5 až 0,5.

Vynález se týká způsobu polymerizace isobutylenu a kopolymerizace isobutylenu s cyklopentem v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru.

Mezi nejznámější monomery polymerizující kationtovým mechanismem patří isobutylen. Jako iniciátorů k polymerizaci isobutylenu se obecně užívá látek kyselého charakteru. Tak například k přípravě nízkomolekulárních produktů se používá silných minerálních kyselin jako je např. H_2SO_4 , H_3PO_4 . K přípravě polyisobutylenu o vyšší molekulové hmotnosti se používá tzv. Friedel-Craftsovy halogenidy, z nichž nejdělnější jsou BF_3 a AlCl_3 . Polymerizace isobutylenu v přítomnosti iniciátorů BF_3 a AlCl_3 však neprobíhá samovolně, ale pouze po přidavku tzv. koiniciátoru. Koiniciátorem obecně jsou látky, které mohou halogenidu kovu např. poskytnout proton a patří mezi ně voda, alkohol, organické kyseliny.

Jako velmi slabé iniciátory literární prameny uvádějí SnCl_4 , FeCl_3 a VCl_4 (M. Chmelík a M. Marek, J. Polym. Sci. C 22, 177, 1968; P. Lopour a M. Marek, Makromol. Chem. 134, 23, 1970; J. P. Kennedy, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, Part. 1, Interscience, New York, 1968, str. 295), které neinicují polymerizaci isobutylenu v nepřítomnosti koiniciátoru a z hlediska dosažených molekulových hmotností poskytují nízké polyisobutyleny ve srovnání s iniciátory AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 a AlBr_3 .

Později však bylo zjištěno, že polymerizace isobutylenu v přítomnosti VCl_4 se dá vyvolat účinkem světla a dosažené molekulové hmotnosti polyisobutylenu jsou vyšší než v případě použitých iniciátorů BF_3 a AlCl_3 (čs. AO 150 797). Fotoinicované polymerizace isobutylenu v přítomnosti VCl_4 byly pak akcelerovány přidavky alkyl- nebo aryl-sloučenin alkalických kovů (M. Marek, L. Toman, J. Pecka, J. Šulc a O. Wichterle; čs. AO 147 180) a přítomností samotných alkalických kovů nebo jejich hydridů (M. Marek, L. Toman; čs. AO 150 800). Tyto látky silně bazické povahy a tudíž zcela netypické pro kationtovou polymeraci nejenom urychlovaly polymerizaci isobutylenu za účinku světla v přítomnosti VCl_4 , ale umožňovaly snížit i vlastní koncentraci iniciátoru. Vliv bazických látek na polymerizaci isobutylenu v přítomnosti sloučenin vanadu (VCl_4 , VOCl_3) prokázali také japonští autoři (N. Yamada, K. Shimada a T. Takemura; USA pat. 3 326 879), kteří jako akcelerátory polymerace (aktivátory) použili organické aminy, jako např. anilin a jeho deriváty, dále organické sírné sloučeniny, jako merkaptany a dále prokázali aktivující účinek při užití kondenzovaných polycyklických uhlovodíků jako např. naftalenu, antracenu a fluorenu.

Nevýhoda fotoindukované polymerizace respektive kopolymerizace spočívá v tom, že se tyto reakce nedají provádět v běžných dostupných komerčních reaktorech, ale vyžadují novou konstrukci speciálního fotoreaktoru, který navíc spotřebovává elektrickou energii v osvětlovacím zařízení.

Naproti tomu u reakcí prováděných ve tmě při použití dosud známých aktivátorů je polymerizační doba velmi dlouhá i při velké spotřebě drahého iniciátoru.

Předmětem vynálezu je způsob polymerizace isobutylenu a kopolymerizace isobutylenu s cyklopentem v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru za teploty 313 až 133 K, který spočívá v tom, že polymerizace, respektive kopolymerizace se vyvolává nebo urychluje přidavkem amoniaku jako aktivátoru.

Rychlost polymerizace se řídí dávkováním iniciátoru a aktivátoru, případně dávkováním obou složek najednou. Molární poměr aktivátoru k iniciátoru se pohybuje v rozsahu $2 \cdot 10^4$ až 0,1 a s výhodou v rozsahu 5 až 0,5.

Polymerizace, respektive kopolymerizace se provádí s výhodou v bloku nebo v alifatickém a/nebo aromatickém rozpouštědle nebo v chloridu uhličitém. Lze je provádět též v halogenovaných nasycených nebo nenasycených uhlovodících, které polymerizaci resp. kopolymerizaci akcelerují.

Jako alifatická rozpouštědla se používají zejména nasycené alkyany obsahující 1 až 8 atomů uhlíku v molekule, jako je např. ethan, propan, butan, isopentan a heptan. Jako aromatická rozpouštědla se používají např. benzen, toluen a jejich deriváty. Jako polymeračního prostředí se s výhodou používá nasycených a nenasycených halogenových uhlovodíků obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku v molekule, jako např. methylchloridu, ethylchloridu, methylenchloridu, propyl- nebo butylchloridu, vinylchloridu a vinylidenchloridu.

Překvapivě bylo zjištěno, že polymerizace probíhají jak při molárním přebytku amoniaku k VCl_4 (např. při poměru 5:1), tak dokonce v samotném kapalném amoniaku (doposud není známo, že by polymerizace isobutylenu v takovém bazickém prostředí probíhala).

Způsob podle vynálezu umožňuje provádět zvláště výhodně vysokomolekulární polymerizaci isobutylenu za podmínek, které jsou mnohem výhodnější než u známých postupů. Tak např. umožňuje snížit značné množství iniciátoru, což je ekonomicky výhodné. Podle vynálezu japonských autorů (US patent 3 326 879) na polymerizaci 25 g isobutylenu v 30 g heptanu při teplotě 195 K je nutné množství vanadové sloučeniny (VCl_4 nebo VOCl_3) $5 \cdot 10^{-3}$ mol (při užití $2 \cdot 10^{-3}$ mol naftalenu jako aktivátoru je polymerační doba 60 hodin pro konverzi 94%).

Podle vynálezu při užití amoniaku jako aktivátoru se na stejné množství isobutylenu v roztoku heptanu spotřebuje pouze $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 při současně zvýšené rychlosti polymerizace (za 20 minut po přidavku $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku polymerizace proběhla do 51% konverze, jak je patrné z příkladu 8). Vysoká aktivita iniciačního systému, snížení množství drahého iniciátoru více než o jeden řád a náhrada drahého aktivátoru za velmi laciný a dostupný amoniak je značnou výhodou nového iniciačního systému. Další výhodou iniciačního systému VCl_4 - amoniak je provádění polymerizací ve tmě, což umožňuje používat známé a dostupné typy reaktorů a odpadá náročná konstrukce nových fotoreaktorů.

Popis provedení a výsledky jsou dále uvedeny v několika příkladech. V níže uvedených příkladech 1 až 8 byly polymerizace a kopolymerizace provedeny ve skloněném reaktoru, který byl opatřen kotvovým míchadlem z nerez oceli. V příkladu 9 byla polymerizace provedena ve skleněné ampuli, která byla opatřena propichovacím uzávěrem. Ve všech případech polymerizace a kopolymerizace byly provedeny za suchých podmínek v atmosféře argonu, který byl zbaven kyslíku. Vlhkost monomerů, argonu a pomocných organických rozpouštědel nebyla vyšší než 3 ppm.

Dávkování složek bylo prováděno tak, že chlorid vanadičitý byl do reakční směsi dávkován v roztoku alifatického rozpouštědla a amoniak byl dávkován v plynném stavu přes ocelovou kapiláru, která zasahovala pod hladinu reakční směsi. Molekulová hmotnost polyisobutylenu a poly(isobutylene-cyklopentenu) byla stanovena viskozimetricky v roztoku heptanu při 293 K při užití vztahu $[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}$. (P. J. Flory J. Am. Soc. 65, 372 /1943/).

P ř í k l a d 1

Byla provedena polymerizace 30 g isobutylenu ve tmě bez rozpouštědla při teplotě 198 K. V přítomnosti $6,42 \cdot 10^{-5}$ mol VCl_4 polymerace neprobíhá. Avšak po přidavku $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerace do 24% konverze za 18 minut. Byl získán polyisobutylene o molekulové hmotnosti $2,015 \cdot 10^6$.

P ř í k l a d 2

Byla provedena polymerizace isobutylenu (30 g) ve tmě bez rozpouštědla při teplotě 233 K. V přítomnosti $1,07 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 polymerizace neprobíhá. Avšak po přidavku $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerace do 63% konverze za 35 minut. Byl získán polyisobutylene o molekulové hmotnosti $1,35 \cdot 10^5$.

P ř í k l a d 3

Byla provedena polymerizace 30 g isobutylenu ve tmě bez rozpouštědla při teplotě 253 K. V přítomnosti $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 polymerizace neprobíhá. Po přidavku $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerace do 38% za 45 minut. Byl získán polyisobutylene o molekulové hmotnosti $1,28 \cdot 10^5$.

P ř í k l a d 4

Byla provedena polymerizace 20 g isobutylenu ve tmě v přítomnosti 20 g heptanu a 3,5 g vinylchloridu při teplotě 203 K. Po přidavku $1,28 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $3,15 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerace do 26% konverze za 10 minut. Byl získán polymer o molekulové hmotnosti $1,069 \cdot 10^6$.

P ř í k l a d 5

Byla provedena kopolymerace isobutylenu s cyklopentenem ve tmě při teplotě 233 K v přítomnosti methylenchloridu. Směs obsahovala 13 g isobutylenu, 0,6 g cyklopentenu a 30 g methylenchloridu. Do směsi monomerů v methylenchloridu bylo přidáno $5 \cdot 10^{-5}$ mol VCl_4 . Po 8 minutách proběhla polymerace do 75% a byl získán kopolymer o molekulové hmotnosti $1,76 \cdot 10^5$.

P ř í k l a d 6

a) Byla provedena kopolymerace isobutylenu s cyklopentenem ve tmě při teplotě 203 K v roztoku heptanu. Směs obsahovala 18 g isobutylenu, 0,4 g cyklopentenu a 20 g heptanu. V přítomnosti $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 polymerace neprobíhá. Po přidavku $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerace do 35% za 15 minut. Byl získán kopolymer o molekulové hmotnosti $8,23 \cdot 10^5$.

b) Byla provedena kopolymerace isobutylenu s cyklopentenem jako v případě a), ale s tím rozdílem, že do reakčního systému byl nejdříve přidán amoniak a pak teprve VCl_4 . Polymerace proběhla do 31% za 15 minut a byl získán kopolymer o molekulové hmotnosti $8,3 \cdot 10^5$.

P ř í k l a d 7

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s cyklopentenem ve tmě při teplotě 213 K v roztoku heptanu. Směs obsahovala 14 g isobutylenu, 0,7 g cyklopentenu a 13 g heptanu. V přítomnosti $2,14 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 polymerizace neprobíhá. Po přidavku $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerizace do 34% konverze za 20 minut. Byl získán kopolymer o molekulové hmotnosti $4,11 \cdot 10^5$.

P ř í k l a d 8

Byla provedena polymerizace isobutylenu ve tmě v roztoku heptanu při teplotě 195 K. Směs obsahovala 25 g isobutylenu a 30 g heptanu. V přítomnosti $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 polymerizace neprobíhá. Po přidavku $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku proběhla polymerace do 51% konverze po 20 minutách. Byl získán polyisobutylene o molekulové hmotnosti $1,7 \cdot 10^6$.

P ř í k l a d 9

Byla provedena polymerizace isobutylenu v kapalném amoniaku ve tmě při teplotě 223 K. Směs obsahovala 6 g isobutylenu a 3 g amoniaku. Po přidavku $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol VCl_4 byl po 10 minutách vyizolován polymer při konverzi 12%, jehož molekulová hmotnost byla $1,913 \cdot 10^4$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerizace isobutylenu a kopolymerizace isobutylenu s cyklopentenem v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru za teploty 313 až 133 K, vyznačený tím, že se polymerizace nebo kopolymerizace vyvolává nebo urychluje přidavkem amoniaku jako aktivátoru, přičemž molární poměr aktivátoru k iniciátoru se pohybuje v rozsahu $2 \cdot 10^4$ až 0,1 a s výhodou v rozsahu 5 až 0,5.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že rychlost polymerizace a kopolymerizace se řídí dávkováním iniciátoru a aktivátoru, případně dávkováním obou složek najednou.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se provádí v bloku nebo v alifatickém a/nebo aromatickém rozpouštědle, nebo v chloridu uhličitém.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se provádí v halogenovaných nasycených nebo nenasycených uhlovodících, obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku.