



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

231235

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 12/08
C 08 F 20/14

(22) Prihlášené 01 12 82
(21) (PV 8637-82)

(40) Zverejnené 13 01 84

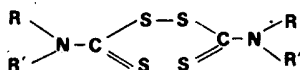
(45) Vydané 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

ŠTAUDNER EMIL doc. ing. CSc., BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc.,
FÚZY ŠTEFAN ing. CSc., ČERNÁKOVÁ LUDMILA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy nízkomolekulových polymérov styrénu
alebo methylnetakrylátu alebo ich vzájomných kopolymérov

Spôsob prípravy nízkomolekulových polymérov styrénu alebo methylnetakrylátu alebo ich vzájomných kopolymérov radikálovou polymerizáciou príslušných monomérov, pri ktorom sa ako radikálového iniciátoru a súčasne regulátoru dĺžky reťazca použijú tetraalkyltiuramdisulfidy všeobecného vzorca



kde R je CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

R' je CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ alebo

R a R' dohromady tvoria -/CH₂/₅-,

-/CH₂/₄-

výhodne tetrametyltiuramdisulfidu o koncentrácii 3 až 12 g, výhodne 6 až 9 g na

100 cm³ polymerizačnej násady pričom polymerizácia sa prevádzá pri teplote 50 až

140 °C počas 8 až 16 hodín.

Polyméry s nízkou molekulovou hmotnosťou na báze vinylových monomérov možno pripraviť aniónovou, kationovou alebo radikálovou polymerizáciou.

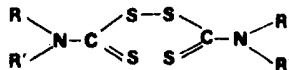
Aniónová polymerizácia okrem niektorých výhod, ktoré spočívajú v tom, že polymerizačný proces je možné viesť bez terminácie až do úplnej konverzie monoméru, že sa dá pohodlne regulovať dĺžka polymérneho reťazca a že pripravený polymér má úzku distribúciu molekulových hmotností aj rad nevýhod, ktoré vyplývajú z vysokých nárokov na experimentálnu techniku a na čistotu chemikálií, pretože prípadná vlhkosť alebo nečistota spôsobí predčasnú termináciu živých koncov.

Kationová polymerizácia patrí medzi ešte menej výhodné spôsoby prípravy oligomérov, pretože je často sprevádzaná sekundárnymi reakciami, v dôsledku ktorých dochádza k zmene štruktúry, a teda aj vlastností vznikajúcich oligomérov.

Radikálová polymerizácia predstavuje veľmi jednoduchý spôsob prípravy a má viacere výhody oproti iónovej polymerizácii, čomu nasvedčuje rad patentov chrániacich prípravu oligomérneho polystyrénu.

V súčasnosti sa nízkomolekulové polyméry radikálovou polymerizáciou pripravujú tak, že sa vinylový monomér iniciuje peroxidickým alebo azo- iniciátorom a požadovaná molekulová hmotnosť polyméru sa dosahuje použitím regulátora molekulovej hmotnosti. Oligomérne polystyrény sa obyčajne pripravujú použitím bežných, rôzne substituovaných peroxidických iniciátorov ako debenzoylperoxid, peroxidový síran draselný, diizopropylperoxidikarbonát vo vysokých koncentráciách 1 - 10 %. Ako regulátory molekulovej hmotnosti sa používajú halogenované uhľovodíky, merkaptány /dodecylmerkaptán a podobne/ alebo disulfidy /diizopropylxantogéndisulfid a podobne/.

Podstatú spôsobu prípravy nízkomolekulových polymérov starénu alebo methylmetakrylátu alebo ich vzájomných kopolymérov radikálovou polymerizáciou príslušných monomérov podľa vynálezu je, že sa ako radikálového iniciátoru a súčasne regulátoru dĺžky reťazca použijú tetraalkyltiuramdisulfidy všeobecného vzorca



kde R je CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9

R' je CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 , C_6H_{11} alebo

R a R' dohromady tvoria $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_4-$

výhodne tetrametyltiuramdisulfid o koncentracii 3 až 12 g výhodne 6 až 9 g na 100 cm^3 polymerizačnej nášady, pričom polymerizácia sa prevádza pri teplote 50 až 140°C počas 8 až 16 hodín.

Výhoda spôsobu podľa vynálezu oproti bežne používaným spôsobom spočíva v tom, že iniciátor súčasne pôsobí aj ako regulátor molekulovej hmotnosti. Voľbou teploty polymerizácie a koncentrácie iniciátora možno v širokom rozmedzí regulovať rýchlosť polymerizácie a molekulovú hmotnosť polymérov.

Ďalšou výhodou navrhovaného spôsobu je, že pripravené nízkomolekulové polyméry majú na koncoch reťazca zabudované skupiny, ktoré možno využiť na ďalšie reakcie.

Iniciátory polymerizácie sú tetraalkyltiuramdisulfidy s rovnakými alebo rozdielnymi alkylmi. Charakter alkylových skupín vplýva na rozpustnosť tetraalkyltiuramdisulfidov v monoméroch.

Polymerizáciu možno uskutočňovať v bloku, suspenzii alebo v roztoku koncentraciami tetraalkyltiuramdisulfidu, s výhodou s tetrametyltiuramdisulfidom, od 3 g na 100 cm³ do 12 g na 100 cm³ polymerizačnej nášady. Pri nižších koncentráciách iniciátora vznikajú polyméry s molekulovou hmotnosťou nad 10 000. Doba polymerizácie závisí hlavne od použitej teploty polymerizácie.

Pr í k l a d 1

Styrén zbavený stabilizátora sa polymerizoval v prítomnosti 4 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku, pri teplote 56 °C 3,5 hodín v dusíkovej atmosfére. Konverzia bola 3,64 %, molekulová hmotnosť polystyrénu $\bar{M}_n = 5\,900$, obsah funkčných skupín na jednu makromolekulu $f = 1,54$. Polymér sa vyzráža po polymerizácii metanolom. Odfiltruje sa a vysuší vo vákuu.

Pr í k l a d 2

Styrén zbavený stabilizátora sa polymerizuje v bloku v prítomnosti 9 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku. Doba polymerizácie 9 hodín, teplota 75,3 °C, atmosféra N₂. Polymér sa vyzráža metanolom, odfiltruje a vysuší vo vákuu. Konverzia 43,11 %, molekulová hmotnosť $\bar{M}_n = 3\,660$, počet funkčných skupín na jednu makromolekulu /funkčnosť polyméru/ $f = 1,48$.

Pr í k l a d 3

Styrén bez stabilizátora sa polymerizuje v bloku v prítomnosti 6,2 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku. Doba polymerizácie 5 hodín, teplota 90 °C, atmosféra N₂. Polymér sa vyzráža metanolom, odfiltruje a vysuší vo vákuu. Konverzia 54,80 %, $\bar{M}_n = 4\,200$, funkčnosť $f = 2,05$.

Pr í k l a d 4

Styrén bez stabilizátora sa polymerizuje v bloku v prítomnosti 11 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku. Doba polymerizácie 3 hodiny 5 minút, teplota 100 °C, atmosféra N₂. Polymér sa vyzráža metanolom, odfiltruje a vysuší vo vákuu. Konverzia 53,56 %, $\bar{M}_n = 2\,100$, funkčnosť $f = 1,46$.

Pr í k l a d 5

Styrén bez stabilizátora sa polymerizuje v bloku v prítomnosti 11 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku. Doba polymerizácie 10 hodín pri 80 °C, dopolymerizácia 5 hodín pri 100 °C. Polymér sa vyzráža metanolom, odfiltruje a vysuší vo vákuu. Konverzia 72 %, $\bar{M}_n = 2\,840$, funkčnosť $f = 1,77$.

Pr í k l a d 6

Styrén zbavený stabilizátora sa polymerizuje v bloku v prítomnosti 11 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku. Doba polymerizácie 10 hodín pri 80 °C a dopolymerizácia 5 hodín pri 120 °C. Polymér sa izoluje odparením monoméru vo vákuu po pridaní hydrochinonu. Konverzia 93,62 %, $\bar{M}_n = 3\,200$, funkčnosť $f = 2,08$.

Prípravené polystyrény mali teploty skleného prechodu T_g 70 až 76 °C a teploty tečenia $T_t = 90$ °C.

Pr í k l a d 7

Styrén zbavený stabilizátora sa polymerizuje v roztoku benzénu, objemový zlomok monoméru 0,8 v prítomnosti 3,288 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku pri 75 °C. Po 4 hodinách polymerizácie sa dosiahla konverzia 11,7 % /polymér sa izoloval výzrážaním metanolom/. $\bar{M}_n = 3\,700$, % S = 1,51, funkčnosť 0,87. Koeficient polydisperznosti R = 1,85.

Pr í k l a d 8

Styrén zbavený stabilizátora sa polymerizuje v roztoku benzénu, objemový zlomok monoméru 0,4 v prítomnosti 3,288 g tetrametyltiuramdisulfidu na 100 cm³ roztoku pri 75 °C. Polymér sa izoluje výzrážaním metanolom. Po 4 hodinách polymerizácie bola konverzia 5,2 %, $\bar{M}_n = 2\,300$, % S = 1,48, funkčnosť f = 0,53. Koeficient polydisperznosti R = 1,45.

Pr í k l a d 9

Styrén sa polymerizuje v roztoku chloroformu, objemový zlomok monoméru 0,5, koncentrácia tetrametyltiuramdisulfidu 9 g na 100 cm³ roztoku, T = 90 °C, v zatavených ampulách. Po 6 hodinách polymerizácie sa dosiahne 26 %-ná konverzia.

Pr í k l a d 10

Metylmetakrylát sa polymerizuje v bloku pri teplote 90 °C v N₂ atmosfére. Koncentrácia tetrametyltiuramdisulfidu 1 g na 100 cm³ roztoku. Konverzia sa stanovila izoláciou polyméru výzrážaním metanolom, filtráciou a vysušením. Konverzia 50 % sa dosiahla po 310 minútach polymerizácie. Polymér mal $\bar{M}_n = 25\,040$.

Pr í k l a d 11

Metylmetakrylát sa polymerizuje za rovnakých podmienok ako v príklade 10, ale pri teplote 95 °C. Konverzia 50 % sa dosiahla po 200 minútach polymerizácie. Polymér mal molekulovú hmotnosť $\bar{M}_n = 15\,000$.

Pr í k l a d 12

Polymerizácia metylmetakrylátu sa uskutoční v tlakovej nádobe pri teplote 105 °C v N₂ atmosfére. Koncentrácia tetrametyltiuramdisulfidu 1 g na 100 cm³ polymerizačnej násady. Konverzia sa stanovila ako v príklade 10. Po 115-minútovej polymerizácii sa dosiahla 50 %-ná konverzia. Polymér mal $\bar{M}_n = 14\,400$.

Pr í k l a d 13

Polymerizácia metylmetakrylátu sa uskutoční ako v príklade 12, ale pri teplote 115 °C. Po 60-minútovej polymerizácii sa dosiahla 50 %-ná konverzia. Číselná priemerná molekulová hmotnosť polymetylmakrylátu $\bar{M}_n = 12\,300$.

Pr í k l a d 14

Na prípravu kopolyméru styrénu s metylmetakrylátom sa použije 101,6 cm³ (mol) styrénu, 106 cm (mol) metylmetakrylátu a 2 g TMTD. Kopolymerizácia sa uskutočňuje v zatavených ampulkách v N₂ atmosfére pri 115 °C. Konverzia sa lineárne zvyšovala s časom. Po 30 min sa dosiahla 34 %-ná konverzia. Priemerná číselná móllová hmotnosť stanovená pomocou GPC je približne 14 000. Móllový pomer styrénu k MMA v kopolyméri bol /ST/ : /MMA/ = 1 : 0,88.

P r í k l a d 15

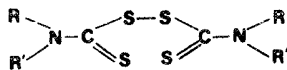
Styrén sa polymerizuje v bloku v prítomnosti 10 g tetraetyltiuramdisulfidu na 1 000 cm³ styrenu pri 95 °C. Po 2 hodinách polymerizácie v N₂ atmosfére sa dosiahla 62 %-ná konverzia. Priemerná číselná mólová hmotnosť polystyrenu stanovená pomocou GPC bola 18 300.

P r í k l a d 16

Styrén sa polymerizuje v N₂ atmosfére v prítomnosti 10 g N,N'- dimetyl - N, N'- dicyklohexyltiuramdisulfidu pri 95 °C. Po 2 hodinách sa dosiahla konverzia 47,5 %. Priemerná číselná mólová hmotnosť polyméru stanovená GPC bola 23 500.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy nízkomolekulových polymérov styrenu alebo methylmetakrylátu alebo ich vzájomných kopolymérov radikálovou polymerizáciou príslušných monomérov, vyznačujúci sa tým, že sa ako radikálového iniciátoru a súčasne regulátoru dĺžky reťazca použijú tetraalkyltiuramdisulfidy všeobecného vzorca



kde R je CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

R' je CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅, C₆H₁₁ alebo

R a R' dohromady tvoria -/CH₂/5-, -/CH₂/4-

výhodne tetrametyltiuramdisulfid o koncentrácii 3 až 12 g, výhodne 6 až 9 g na 100 cm³ polymerizačnej násady pričom polymerizácia sa prevádzka pri teplote 50 až 140 °C počas 8 až 16 hodín.