



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45973

Kl. 39 - ^{b3, 1/14} ~~c, 25/05~~

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzowania butadienu

Patent trwa od dnia 21 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 27 listopada 1958 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy wytwarzania butadienowych polimerów posiadających zasadniczo budowę cis-1,4. Szczególnie odnosi się do procesu umożliwiającego otrzymywanie polimerów o danym przeciętnym ciężarze cząsteczkowym, przy czym rozpiętości ciężaru cząsteczkowego zawarte są w wąskich granicach.

W belgijskim patencie nr 573680 opisane są sposoby wytwarzania polibutadienu zasadniczo o budowie cis-1,4, przy zastosowaniu rozpuszczalnych katalizatorów, opartych na metalach z grupy VIII układu okresowego i związkach metaloorganicznych. Katalizatory te umożliwiają otrzymywanie z dużą wydajnością polimerów, które wskutek wysokiej zawartości jednostek cis-1,4 są zdolne do samorzutnego krystalizowania w temperaturach niższych od 0°C i jeśli się je rozciąga nawet w temperaturach

wyższych, to unika się w ten sposób stosowania procesów destylacji frakcyjnej w niskiej temperaturze w celu otrzymania polimerów butadienowych o wiązaniach cis-1,4, zdolnych do krystalizowania.

Właściwość krystalizowania przy rozciąganiu w temperaturze pokojowej, niski współczynnik sprężystości przy małych naprężeniach, niska histereza elastyczności i wysoka wytrzymałość na rozciąganie zasadniczo (więcej niż 95%-owych cis-1,4 polibutadienów) sprawia, że syntetyczny polimer pochodzący z monomeru odmiennego od izoprenu ma właściwości bardziej podobne do właściwości naturalnego kauczuku. Polimer jest nawet lepszy od naturalnego kauczuku pod względem sprężystości w bardzo niskich temperaturach.

Wiadomo jest, że właściwości elastomerów i wytrzymałość na rozciąganie dającego się wulkanizować polimeru zależy nie tylko od elastyczności łańcucha i od właściwości krystalizowania przy rozciąganiu (obydwie te właściwości

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Giulio Natta, Lido Porri, Italo Pasquon i Adolfo Zambelli.

występują w znacznej mierze w cis-1,4-polibutadienu (lecz także od innych właściwości, takich jak średni ciężar cząsteczkowy, a ściślej granica rozpiętości wartości ciężaru cząsteczkowego).

Na ogół polimery o niskim średnim ciężarze cząsteczkowym i te które posiadają znaczną część składników niskocząsteczkowych mają niską wytrzymałość na rozciąganie, dużą przyczepność i stosunkowo niską odbojność. Natomiast polimery wysokocząsteczkowe trudno ulegają obróbce i z trudnością mieszają się z innymi składnikami, przy czym utworzone mieszaniny odznaczają się bardzo małą przyczepnością.

W przypadku produktów łatwo ulegających depolimeryzacji, takich jak naturalny kauczuk, fakt, że polimery mają bardzo wysoki ciężar cząsteczkowy nie stanowi poważnej niedogodności, ponieważ ciężar cząsteczkowy można zmniejszyć za pomocą działania termicznego i mechanicznego. Podczas takiego działania występuje częściowe utlenianie, które wywołuje stopniowe rozrywanie się łańcucha. Rozrywaniu na ogół ulegają przeważnie najdłuższe łańcuchy, co powoduje obniżenie średniego ciężaru cząsteczkowego, który może być w ten sposób regulowany w obrębie pewnych granic, w celu polepszenia zdolności produktu do obróbki.

W przypadku cis-1,4-polibutadienu, sposoby skuteczne dla naturalnego kauczuku nie dają zadowalających wyników, chyba że pozostawia się polimer w mieszalniku w ciągu długiego okresu czasu, co jednak podraża koszty produkcji. Przy bezpośrednim otrzymywaniu polimerów o średnim ciężarze cząsteczkowym pozwalającym na łatwość obróbki samorzutnie tworzą się polimery o niskim ciężarze cząsteczkowym, które powodują pogorszenie mechanicznych właściwości otrzymywanych wulkanizowanych produktów.

Stwierdzono, że można otrzymywać polimery butadienu o pożądanym średnim ciężarze cząsteczkowym, wynoszącym mniej więcej od 50.000 do 500.000 i jednocześnie o wąskich granicach różnic w ciężarze cząsteczkowym, nie przekraczających mniej więcej 5% przeciętnej wartości, jeżeli polimeryzację butadienu w obecności rozpuszczalnego katalizatora na podstawie związku metalu z grupy VIII układu okresowego i związku alkilometalu prowadzi się z mieszaniną składników katalizatora, która została uprzednio poddana w obiętym węglowodorze dojrzewaniu w temperaturze poniżej 50°C, najkorzystniej w temperaturze

w granicach od 0°C do 30°C, w ciągu okresu czasu od 5 minut do 2 godzin, przy czym dojrzały katalizator miesza się z całą ilością butadienu, przeznaczoną do polimeryzacji, którą prowadzi się w temperaturze od -20°C do 50°C.

Najkorzystniejszymi związkami metalu z grupy VIII są dwuacetyloacetony kobaltu lub związek kompleksowy chlorku kobaltowego z pirydyną. Korzystnym związkiem alkilometalu jest chlorek dwualkiloglinu.

Jeżeli stosuje się związek kobaltu, rozpuszczalny w węglowodorach i jednochlorok dwualkiloglinu, polimeryzację prowadzi się w ten sposób, że dwa roztwory zawierające odpowiednio związek alkiloglinu i związek kobaltu, miesza się ze sobą, a otrzymany roztwór pozostawia się do dojrzewania. Czas dojrzewania zależy od różnych czynników, głównie od temperatury i może się zmieniać w zależności od stosowanego związku kobaltu i od stosunku ilości związku jednochlorku dwualkiloglinu i związku kobaltu.

Na ogół w temperaturze pokojowej (18°C) jest konieczne dojrzewanie w ciągu co najmniej 5 minut. Okres dojrzewania zwiększa się, jeśli prowadzi się proces w niższej temperaturze lub jeśli stosunek CH/CO w mieszaninie jest niski i wynosi np. poniżej około 50.

Maksymalny czas dojrzewania wynoszący 2 godziny jest dostateczny w każdych praktycznie warunkach. Należy unikać dłuższego czasu dojrzewania, ponieważ powoduje zmniejszenie się aktywności katalizatora, któremu towarzyszy ściemnianie się roztworu i wydzielenie się fazy stałej.

Dojrzewanie prowadzi się w temperaturze od -20°C do 50°C.

Tak otrzymany dojrzały katalizator należy wprowadzić w ciągu bardzo krótkiego okresu czasu do całej ilości butadienu, który ma być polimeryzowany, ponieważ w przeciwnym przypadku otrzymuje się wyniki niezadowalające pod względem rozpiętości granic wartości ciężaru cząsteczkowego.

Tylko wtedy otrzymuje się polimer o wąskich granicach ciężaru cząsteczkowego, jeśli polimeryzację prowadzi się tak, że katalizator styka się od razu z całą ilością monomeru, który ma być polimeryzowany.

Jeśli polimeryzację butadienu prowadzi się sposobem ciągłym, zasilanie butadienu i katalizatora jest ciągłe, dostarczany roztwór katalizatora miesza się z dostarczonym monomerem w mieszalniku poprzedzającym reaktor do polimeryzacji lub w rurze prowadzącej do tego reaktora, tak, że katalizator i monomer są cał-

kowiec mieszane w chwili, gdy zaczyna się polimeryzacja. Prowadząc w ten sposób proces, przy danych stężeniach katalizatora i poprzednio ustalonych przemianach i zachowując wszystkie inne już znane warunki reakcji można otrzymywać polimery, których ciężar cząsteczkowy zależy (w takich samych warunkach) tylko od okresu czasu polimeryzacji i które wykazują wąskie granice ciężarów cząsteczkowych, przy czym średni ciężar cząsteczkowy wyraża się powyżej kilkunastu tysięcy.

Polimery o ciężarze cząsteczkowym rzędu setek tysięcy poddawano frakcjonowanej destylacji i stwierdzono, że składają się z makrocząsteczek praktycznie i takim samym ciężarze cząsteczkowym, oraz że, ciężar cząsteczkowy można dowolnie regulować przez regulowanie czasu polimeryzacji.

Przebieg polimeryzacji, gdy katalizator wytwarza się i wprowadza w zetknięcie z monomerem sposobem według wynalazku, różni się znacznie od przebiegu polimeryzacji według dotychczasowych sposobów. Występuje to szczególnie wyraźnie przy rozpatrywaniu kinetyki polimeryzacji, gdy stosuje się katalizator dojrzewany według wynalazku i katalizator nie poddawany dojrzewaniu.

Porównanie przedstawiają fig. 1 i 2, na których na osi rzędnej oznacza się otrzymane w granicach polimer, będący funkcją okresu czasu polimeryzacji w godzinach, oznaczonych na osi odciętych.

Fig. 1 podaje otrzymane wyniki przy prowadzeniu procesu w temperaturze 0°C wychodząc z 12,5 g butadienu $1,1 \times 10^{-3}$ g Co i 1 cm³ chloru dwuetyloglinu w 260 cm³ benzenu i stosowaniu katalizatora nie poddawanego dojrzewaniu.

Krzywe przedstawiają:

- A) przemianę monomeru w polimer przy największej szybkości polimeryzacji,
- B) szybkość natychmiastowej polimeryzacji w przeznaczonym czasie,
- C) zmiany szybkości polimeryzacji zachodzące z czasem, przedstawione za pomocą stosunku proporcjonalności do początkowego stężenia butadienu.

Krzywą B otrzymano przez wyliczenie pochodnej krzywej A sposobami graficznymi. Krzywą C otrzymano z B przez zmniejszenie każdorazowych szybkości polimeryzacji do szybkości, która powinna zachodzić, jeśli otrzymuje się stałe stężenie butadienu przez ten czas. Ta ostatnia operacja jest możliwa, ponieważ udowodniono, że stosując te katalizatory szybkość polimeryzacji jest wprost proporcjonal-

na do stężenia butadienu. Krzywa C wskazuje, że szybkość polimeryzacji wzrasta stopniowo od początku polimeryzacji aż do jej zakończenia, po czasie oznaczonym przez t_i (czas indukcji) utrzymuje się stała wartość aż do zatrzymania polimeryzacji przez dodanie metanolu. Istnienie okresu indukcji wskazuje, że związki kompleksowe katalizatora czynne w polimeryzacji są nie wszystkie utworzone w tym samym czasie na samym początku lecz, że tworzą się stopniowo i całkowite utworzenie ich zachodzi tylko po czasie t_i . Różne łańcuchy polimerów, których powstawanie zachodzi w różnym czasie i następnie postępuje naprzód z tą samą szybkością wzrostu, posiadają skutek tego różny ciężar cząsteczkowy.

Fig. 2 wskazuje otrzymane wyniki przy zastosowaniu analogicznego katalizatora lecz poddanego dojrzewaniu w temperaturze 18°C w ciągu 30 minut przed wprowadzeniem go w zetknięcie z monomerem. Krzywe na tej figurze mające znaczenie podobne do znaczenia odpowiednich krzywych na fig. 1, wykazują, że z dojrzałym katalizatorem szybkość polimeryzacji jest praktycznie stała od początku polimeryzacji. Łańcuchy polimerów, których tworzenie zaczyna się w praktyce równocześnie mają praktycznie taką samą długość po pewnym czasie regulowanego wzrostu. Dojrzewanie katalizatora powoduje wyeliminowanie okresu indukcji i skutek tego usuwa znaczne różnice w ciężarze cząsteczkowym, prowadząc do uzyskiwania wąskich granic w rozpiętości ciężaru cząsteczkowego otrzymanego polimeru.

Jak dalece sposób zetknięcia się katalizatora z monomerem ma wpływ na właściwości polimeru, będzie poniżej rozważone.

W butadienie stosowanym zazwyczaj są zanieczyszczenia (tio-związki, związki acetylenowe, wilgoć, tlen), które są zdolne do reakcji z katalizatorem i zniszczenia jego aktywności. Bardzo czysty butadien można wytwarzać tylko za pomocą wysoce skomplikowanych i kosztownych sposobów, takich jak rozkład jego sulfonów, przy czym proces trzeba prowadzić ze szczególną ostrożnością i monomer tak wytworzony nie ma zastosowania handlowego wskutek zbyt wysokich kosztów produkcyjnych. Stosowany handlowy butadien, nawet oczyszczany różnymi sposobami, nigdy nie jest całkowicie wolny od zanieczyszczeń mogących zniszczyć związki kompleksowe katalizatora.

Jeśli butadien styka się od razu z całą ilością katalizatora, część katalizatora natychmiast zostaje zniszczona przez zanieczyszczenia znajdu-

jące się w monomerze, a pozostała część działa w taki sposób, że ciężar cząsteczkowy otrzymwanego polimeru zależy w praktyce tylko od czasu polimeryzacji i stężenia monomeru.

A jeśli przeciwnie monomer dodaje się stopniowo w trakcie polimeryzacji do roztworu część katalizatora ulega zniszczeniu przez zanieczyszczenia znajdujące się w monomerze i wzrost niektórych łańcuchów zostaje zatrzymany, w rezultacie otrzymuje się produkty, których ciężar cząsteczkowy zmienia się w zależności od okresu trwania zniszczonych związków kompleksowych katalizatora.

Jeżeli proces przeprowadza się tak, że od razu cała ilość butadienu styka się z katalizatorem, to wówczas zanieczyszczenia rozkładają się w krótkim czasie, tak że niszczące reakcje związane z obecnością zanieczyszczeń nie zachodzą.

Jeśli proces prowadzi się w stałej temperaturze i ze stałym stężeniem katalizatora, ciężar cząsteczkowy wzrasta w miarę upływu czasu polimeryzacji i stężenia monomeru (co jest równoważne) ilości spolimeryzowanego monomeru.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie polimerów odznaczających się wyżej wspomnianymi pożądanymi właściwościami i bardziej nadających się do wytwarzania elastomerów niż polimery, otrzymywane dotychczasowymi metodami.

W przykładach przytoczonych poniżej sposób według wynalazku jest opisany ze szczegółami. W przykładach stosuje się katalizatory wytwarzane z dwuacetyloacetonianu kobaltowego lub związku kompleksowego chlorku kobaltu z pirydyną i chlorku dwuetyloglinu. Podobne wyniki jednakże otrzymuje się nawet jeśli stosuje się inne rozpuszczalne katalizatory oparte na związkach metalu z grupy VIII i związkach alkilometali, które jak wiadomo są zdolne do polimeryzowania butadienu do polimerów zasadniczo o budowie cis—1,4.

Warto również podkreślić, że wynalazek umożliwia również otrzymywanie polimerów, zawierających każdą liczbę frakcji, posiadających pożądaną ciężar cząsteczkowy. Wystarczy w tym celu zacząć polimeryzację (w obecności całej ilości butadienu, który ma być polimeryzowany) z odpowiednią ilością poprzednio wytworzonego katalizatora, następnie dodawać w odpowiednich okresach dalsze odpowiednie ilości poprzednio wytworzonego katalizatora.

Przypuśćmy na przykład, że chcemy otrzymać polimer składający się z 3 frakcji, w których stosunek ciężaru cząsteczkowego wynosi 1:2:3 i ilości tych frakcji znajdują się w sto-

sunku do siebie jak 1:1:1.

Żeby to osiągnąć wystarczy postępować jak następuje: polimeryzacja zaczyna się przy ilości q utworzonego poprzednio katalizatora, po spolimeryzowaniu ilości Q butadienu dodaje się dalszą porcję 1,5 q poprzednio wytworzonego katalizatora, do mieszaniny reakcyjnej, po spolimeryzowaniu dalszej ilości 3,5 Q butadienu, dodaje się końcową ilość 3 q poprzednio utworzonego katalizatora. Po spolimeryzowaniu 5 Q monomeru reakcję zatrzymuje się.

Czas wymagany do otrzymania wyżej wspomnianych ilości polimeru można w praktyce regulować albo przez oznaczanie lepkości albo ciężaru właściwego albo innych fizycznych właściwości roztworów lub przez oznaczenie ciepła wydzielanego przez reakcję.

Przykład I. Szereg procesów polimeryzacji prowadzi się w kolbie na 500 cm³ zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz. Wszystkie te procesy przeprowadza się w atmosferze azotu w nieobecności powietrza.

25 g 99%-owego butadienu i 210 cm³ toluenu wprowadza się do kolby. We wkraplaczu umieszcza się 50 cm³ toluenu, 0,6 cm³ chlorku dwuetyloglinu i $2,29 \times 10^{-3}$ g dwuacetyloacetonianu kobaltu.

Roztwór w wkraplaczu jest utrzymywany w temperaturze 18°C w ciągu 30 minut po czym oziębia się do temperatury 0°C i wprowadza do kolby.

Różne procesy przeprowadzono w różnych okresach czasu polimeryzacji, a mianowicie:

15'30" (1,6 g polimeru)

30'— (2,8 g polimeru)

45'— (3,9 g polimeru)

59'— (5,0 g polimeru)

90'— (7,1 g polimeru)

120'— (8,9 g polimeru)

zawsze w temperaturze 0°C roztwór polimeru koaguluje się metanolem, polimer suszy i waży.

Ilość otrzymanego polimeru w gramach jest oznaczona na fig. 2 krzywą A, jako funkcja czasu polimeryzacji.

Z graficznego wyprowadzenia krzywej A otrzymuje się krzywą B (každorazowa szybkość polimeryzacji) z tej krzywej

25
(pomnażając przez $\frac{25 \text{ g otrzymanego polimeru}}{25 \text{ g otrzymanego polimeru}}$)

otrzymuje się krzywą C, przedstawiającą przebieg szybkości polimeryzacji przy stałym stężeniu butadienu.

Z przebiegu krzywej C można zaobserwować, że szybkość polimeryzacji jest praktycznie stała

od początku (na rysunku czas polimeryzacji w godzinach jest podany na odciętych, a na rzędnych podana jest cała ilość otrzymanego polimeru w obrębie całego czasu polimeryzacji, dla krzywej A, a ilość otrzymywanego polimeru na jednostkę czasu, dla krzywych B i C.).

W drugiej serii procesów wprowadza się do kolby 12,5 g 99%-owego butadienu, 1 cm³ chlorku dwuetyloglinu i 210 cm³ toluenu, podczas gdy roztwór $4,8 \times 10^{-3}$ g dwuacetyloacetonianu kobaltu w 50 cm³ toluenu umieszcza się we wkraplaczu. Następnie roztwór z wkraplacza wpuszcza się do kolby, wskutek czego rozpoczyna się polimeryzacja, którą przeprowadza się w temperaturze 0°C.

Przez przeprowadzenie licznych procesów w różnym czasie polimeryzacji i prowadzenie reakcji jak opisano wyżej, przy zachowaniu również innych warunków, sporządzając wykres ilości otrzymanego polimeru w czasie polimeryzacji, otrzymuje się krzywą A z fig. 1.

Krzywe B i C z fig. 1 są wyprowadzane z A w taki sposób, jak krzywe B i C z fig. 2.

Jasne jest, że przy niestosowaniu dojrzewania katalizatora występuje znaczny okres indukcji.

Podobne wyniki otrzymuje się także przy stosowaniu katalizatora z pirydyną, zamiast dwuacetyloacetonianu kobaltowego.

Sposób postępowania jest taki sam jak opisany wyżej. 17,6 g 99%-owego butadienu, 210 cm³ toluenu i 1 cm³ chlorku dwuetyloglinu wprowadza się do kolby, a 50 cm³ toluenowego roztworu związku kompleksowego chlorku kobaltowego z pirydyną (odpowiadającego $1,2 \times 10^{-3}$ g kobaltu) umieszcza się we wkraplaczu. Następnie wpuszcza się ten roztwór z wkraplacza do kolby, wskutek czego zaczyna się polimeryzacja, którą prowadzi się w temperaturze 0°C. Przeprowadzając liczne procesy w różnym czasie polimeryzacji, otrzymane wyniki przedstawia krzywa, podobna do krzywej A na fig. 1.

Niezadawalające wyniki z punktu widzenia rozpiętości w ciężarach cząsteczkowych polimeru otrzymuje się również przez oddzielne mieszanie składników katalizatora w nieobecności monomeru, a następnie, bez podania ich dojrzewaniu, przez dodanie tej mieszaniny od razu do butadienu, który ma być polimeryzowany.

$4,8 \times 10^{-3}$ g dwuacetyloacetonianu kobaltowego rozpuszczonego w 70 cm³ toluenu umieszcza się we wkraplaczu i dodaje 1 cm³ chlorku dwuetyloglinu. Następnie roztwór ten natychmiast wpuszcza się do kolby reakcyjnej, zawierającej już 200 cm³ toluenu i 25,6 g 99%-owego butadienu. Przebieg polimeryzacji pokazują krzywe na

fig. 3, których znaczenie jest podobne do znaczenia krzywych na poprzednich figurach.

Przykład II. Polimeryzację przeprowadza się z następującymi ilościami reagentów; w kolbie do polimeryzacji 25 g 99%-owego butadienu i 210 cm³ benzenu, we wkraplaczu 50 cm³ benzenu, 0,6 cm³ chlorku dwuetyloglinu i $2,29 \times 10^{-3} \times 10^{-3}$ g dwuacetyloacetonianu kobaltu.

Polimeryzację przeprowadza się w temperaturze 3–5°C w ciągu 1 godziny 30 minut i otrzymany polimer frakcjonuje się sposobem opisanym przez C.A. Bower'a, J. Chem. Soc. 1956, str. 2352 otrzymując 60 frakcji.

Z frakcjonowania można wywnioskować, że frakcja 6 i następne (odpowiadające około 95% polimeru) posiadają lepkość właściwą oznaczoną w toluenie w temperaturze 30°C, 4,8–5,2.

Przeprowadzając proces z takimi samymi ilościami reagentów, z tą różnicą, że stosuje się katalizator bez poddawania go dojrzewaniu i przy temperaturze polimeryzacji 3–5°C w ciągu 1 godziny, oraz frakcjonowaniu polimeru w sposób ustalony wyżej otrzymuje się frakcję, której lepkość właściwa zmienia się ciągle od wartości około 3 do wartości około 5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania butadienu w obecności rozpuszczalnego katalizatora na podstawie związku metalu z grupy VIII, układu periodycznego i związku alkilometalu, znamienny tym, że mieszaninę składników katalizatora poddaje się w obojętnym węglowodorze dojrzewaniu w temperaturze poniżej 50°C, najkorzystniej w temperaturze w granicach, od 0° do 30°C, w ciągu okresu czasu od 5 minut do 2 godzin, i dojrzały katalizator miesza się z całą ilością butadienu, który ma być polimeryzowany, po czym przeprowadza się polimeryzację w temperaturze od –20° do 50°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się dwuacetyloacetonian.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się związek kompleksowy chlorku kobaltowego z pirydyną.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako związek alkilometalu stosuje się chlorek dwualkiloglinu.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

Fig 1

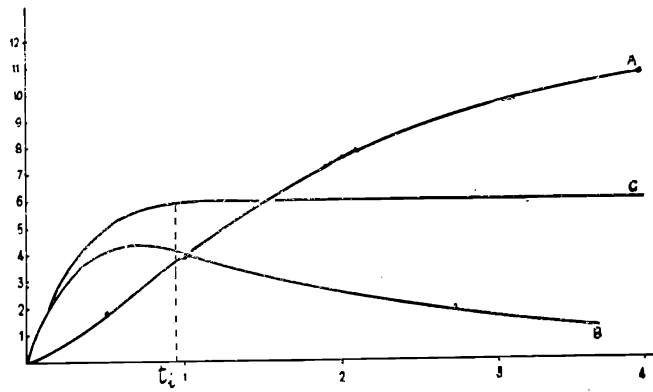


Fig. 2

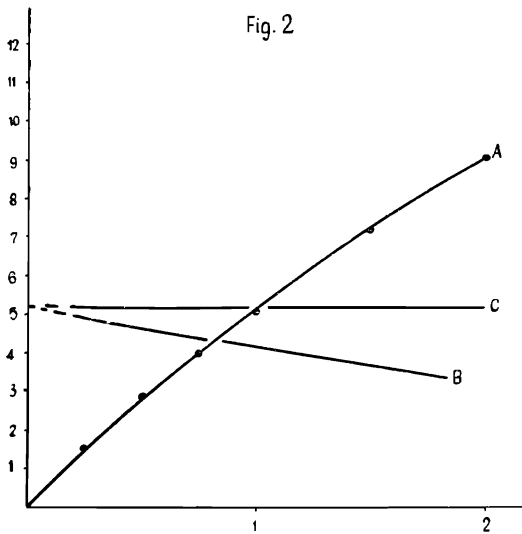


Fig. 3

