



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258182

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 12/06

(22) Přihlášeno 25 11 86

(21) PV 8601-Q

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

TOMAN LUDĚK ing.CSc., POKORNÝ SVATOPLUK ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob kationtové polymerizace a kopolymerizace vinylaromatických uhlovodíků

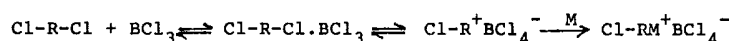
Řešení se týká způsobu kationtové polymerizace a kopolymerizace vinylaromatických uhlovodíků iniciačním systémem umožňujícím zejména provádět quasiliving polymerizaci či kopolymerizaci. Způsob spočívá v tom, že se polymerizace nebo kopolymerizace provádí při teplotě 20 až 80 °C v přítomnosti iniciačního systému 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan/chlorid boritý, přičemž molární poměr 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexanu k chloridu boritému je v rozsahu $2,5 \cdot 10^{-2}$ až 5, popřípadě v prostředí polárních halogenovaných rozpouštědel nebo jejich směsích s nepolárními rozpouštědly. Při provádění způsobu podle vynálezu lze postupovat tak, že se monomer nebo směs monomerů kontinuálně dávkuje do předem připraveného roztoku iniciačního systému, přičemž probíhá quasiliving polymerizace či kopolymerizace, při které vzrůstá molekulární hmotnost polymeru či kopolymeru se spotřebou monomerů nebo konvenčním způsobem smícháním iniciačního systému s monomery.

Vynález se týká způsobu kationtové polymerace a kopolymerizace vinylaromatických monomerů iniciačním systémem umožňujícím zejména provádět quasiling polymerizaci či kopolymerizaci.

Živá (living) aniontová polymerizace objemová prof. M. Szwarcem je známá již 30 let (M. Szwarc, Nature 178, 1 186 (1956); M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc. 78, 2 656 (1956)). Living aniontová polymerizace umožnila syntézu makromolekulárních látek s přenosnou molekulární hmotností, kde index polydispersity se přiblížil k teoretické hodnotě 1. Například u aniontové syntézy polystyrenu nebo poly(alfa-methylstyrenu) je hodnota $\leq 1,1$ (M_w/M_n).

Na rozdíl od aniontové living polymerizace, kationtovou syntézou se přes značné úsilí světových výzkumných laboratoří nepodařilo donedávna provést living kationtovou polymerizaci v důsledku nekontrolovatelné přenosové a terminační reakce. Teprve v r. 1982 byla popsána quasiling kationtová polymerizace alfa-methylstyrenu (alfa-MeSt) při teplotě -50°C ve směsi rozpouštědel metylcyklohexan/dichlormetan (CH_2Cl_2) (75/25) při užití iniciačního systému 2-chlor-2-propylbenzen/chlorid boritý (BCl_3) a "voda"/chlorid boritý ($\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$) (R. Faust, A. Fehérvári, J. P. Kennedy, J. Macromol. Sci. - Chem., A 18, 1 209 (1982-83)).

Podle čs. AO 239 995 ("Způsob přípravy alifatických halogeniniferů", L. Toman), je rovněž známo, že 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan (DDH) iniciuje polymerizaci isobutylenu v přítomnosti chloridu boritého (BCl_3). Produktem syntézy je pak telechelický polyisobutylen, (Cl-PIB-Cl), který obsahuje reaktivní chlor na obou koncích polymerního řetězce. Později tuto iniciaci a syntézu potvrdil Kennedy (J. P. Kennedy, 7 th International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes, Jena 1985, hlavní přednáška), rovněž u polymerizace isobutylenu. Předpokládaný mechanismus iniciace je prezentován schematem:



kde

Cl-R-Cl je 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan (DDH), M je isobutylen.

Tento nový iniciační systém známý u polymerizace isobutylenu však ještě nebyl dosud v literatuře popsán u polymerizace či kopolymerizace vinylaromatických monomerů jako jsou například styren (St), alfa-methylstyren (alfa-MeSt).

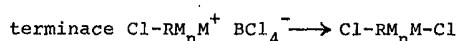
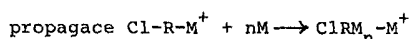
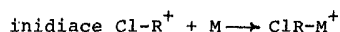
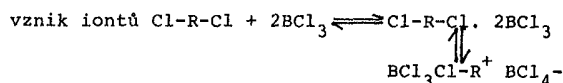
Předmětem předloženého vynálezu je způsob kationtové polymerizace a kopolymerizace vinylaromatických monomerů jehož podstata spočívá v tom, že polymerizace nebo kopolymerizace provádí při teplotě 20 až -80°C v přítomnosti iniciačního systému 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan/chlorid boritý, přičemž molární poměr 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexanu k chloridu boritému je v rozsahu $2,5 \cdot 10^{-2}$ až 5 , popřípadě v prostředí polárních halogenovaných rozpouštědel nebo jejich směsích s nepolárními rozpouštědly.

Při provádění způsobu podle vynálezu lze postupovat tak, že se monomer nebo směs monomerů kontinuálně dává do předem připraveného roztoku iniciačního systému, přičemž probíhá quasiling polymerizace či kopolymerizace, při které vzrůstá molekulární hmotnost polymeru či kopolyse spotřebou monomerů nebo konvenčním způsobem smícháním iniciačního systému s monomerním.

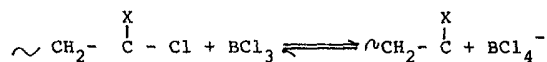
Jako iniciačního systému se používá čerstvě připravený bezbarvý CH_2Cl_2 roztok 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan (DDH)/chlorid boritý (BCl_3) (iniciační systém I) nebo předem připravený již barevný CH_2Cl_2 roztok DDH a BCl_3 (iniciační systém II).

Polymerizace či kopolymerizace se provádí bez pomocného rozpouštědla nebo v prostředí polárních halogenových rozpouštědel jako metylchloridu, etylchloridu nebo jejich směsí s nepolárními rozpouštědly například alifatickými jako heptan a hexan.

Výhodou způsobu polymerizace a kopolymerizace vinylaromatických monomerů podle vynálezu při užití DDH/ BCl_3 tj. iniciací alifatickými biniferem Cl-R-Cl (je použito Kennedyho pojmenování pro látky, které jak iniciují polymerizaci, tak způsobují přenos) je syntéza telechelických polymerů nebo kopolymerů, které obsahují na obou koncích polymerního řetězce reaktivní chlor při prováděné syntéze za kontinuálního pozvolného dávkování monomeru do roztoku biniferu při probíhající quasiliving polymerizaci, při které vzrůstá molekulární hmotnost polymeru nebo kopolymeru s přidávkou monomerů, což je možné v případě užití miniferů jako 2-chlor-2-propylbenzenu nebo iniciačního systému "voda"/chlorid boritý ($\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$). Quasiliving syntéza telechelických polymerů/kopolymerů při užití vinylaromatických monomerů a iniciačního systému podle vynálezu probíhá podle schematu.



Quasiliving polymerizace je umožněna reionizační reakcí konce polymerního řetězce chloridem boritým podle schematu:



kde

X je H nebo CH_3

Reionizace konce polymerního řetězce chloridem boritým a terminace byla popsána již dříve. (J. P. Kennedy, T. Kelen and F. Tüdös, J. Macromol. Sci.-Chem., A 18 1 189 (1982-83)).

Quasiliving polymerizace může být prováděna i při vyšší teplotě než -50°C a to i v samotném dichlormetanu.

Při teplotě -20°C jsou podle vynálezu syntetizovány polymery při 100% konverzi o velmi nízkém indexu polydispersity ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) = 1,1. Tento velmi nízký index odpovídá hodnotě, která byla doposavad možná pouze u polystyrenů a poly(alfa-methylstyrenů), které byly připraveny aniontovou living polymerací. Rovněž termostability například vzorků poly(alfa-methylstyrenu) (PalfaMeSt) připravených podle vynálezu jsou vysoké, například až do 280°C , jak je uvedeno v příkladu 2.

Způsob kationtové polymerizace (alfa-MeSt), St a jejich kopolymerizace při užití iniciačního systému 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan/chlorid boritý (DDH/ BCl_3) (I a II) podle vynálezu je uveden na několika příkladech. Ve všech níže uvedených příkladech byly polymerizace provedeny ve skleněných ampulích opatřených propichovacím uzávěrem nebo ve skleněném reaktoru opatřeném míchadlem. Roztoky DDH s BCl_3 v dichlormetanu (CH_2Cl_2) byly připraveny v skleněných ampulích opatřených trojcestným teflonovým uzávěrem. Polymerizace byly prováděny za suchých podmínek pod inertem. Byl použit suchý dusík. Ampule a reaktor byly sušeny za vakua za současného ohřívání dávkování CH_2Cl_2 roztoků monomeru do CH_2Cl_2 roztoku obsahujícího iniciační systém DDH/ BCl_3 (II) je uvedeno na obr. 1, kde A je kalibrovaný zásobník monomeru, B je membránové čerpadlo, C je chladič monomeru na teplotu polymerizace, D je polymerizační reaktor obsahující iniciátor a E je chladič lázeň. Vzorky roztoku polymerů byly z reaktoru odebírány injekční stříkačkou.

Molekulární hmotnosti byly stanoveny gelovou permeační chromatografií (GPC) užitím kapalinového chromatografu HP-1 084 (Hewlett-Packard, USA). K výpočtu byl použit následující tvar Mark. Houwinkovy rovnice platný pro polystyren: $[\eta] = 1,17 \cdot 10^{-2} M^0,717$, vztah pro $[\eta]$ je vyjádřen v cm^3/g . V důsledku známé protegenní iniciace alfa-methylstyrenu (alfa-MeSt) ($\text{H}_2\text{O} + \text{BCl}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{BCl}_3\text{OH}^- \xrightarrow{M} \text{HM}^+ + \text{BCl}_3\text{OH}^-$) bude v některých níže uvedených příkladech za stejných experimentálních podmínek srovnán iniciační systém podle vynálezu se systémem "voda"/chlorid boritý ($\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$). Srovnány budou též produkty syntézy a průběhy syntézy při kontinuálním dávkování CH_2Cl_2 roztoků alfa-MeSt do CH_2Cl_2 roztoků iniciátorů.

Příklad 1

Polymerizace alfa-methylstyrenu (alfa-MeSt) byla prováděna konvenčním způsobem v roztoku dichlormetanu (CH_2Cl_2). K iniciaci byl použit čerstvě připravený bezbarvý CH_2Cl_2 roztok DDH s BCl_3 (iniciační systém I) a čajově zabarvený CH_2Cl_2 roztok DDH s BCl_3 (iniciační systém II) přechovávaný před použitím 1 měsíc při teplotě místnosti, obsahující komplex vzniklý interakcí 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexanu s chloridem boritým (DDH s BCl_3). Výsledky syntézy v teplotním intervalu -20 až -60°C jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Teplota $^\circ\text{C}$	Iniciační systém			
	I		II	
	% konverze	$\bar{M}_n$	% konverze	$\bar{M}_n$
-20	58,0	3 518	65,8	2 684
-30	73,1	3 887	82,6	3 275
-40	95,3	5 129	100	4 396
-50	100	7 661	100	6 142
-60	100	10 967	100	9 149

$[\text{alfa-MeSt}] = 0,85 \text{ mol/l}$, $[\text{BCl}_3] = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{DDH}] = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; polymerizace byly zastaveny po 15 min přidavkem metanolu.

Příklad 2

Polymerizace alfa-methylstyrenu (alfa-MeSt) byla prováděna jako v příkladě 1 avšak v teplotním intervalu -70 až -75°C . Polymerizace při užití iniciačních systémů I a II je srovnána se systémem "voda"/chlorid boritý ($\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$) o molárním poměru $[\text{BCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}] = 4$. Koncentrace $[\text{BCl}_3]$, $[\text{DDH}]$, $[\text{alfa-MeSt}]$ je stejná jako v příkladě 1. U systému $\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$, byla voda do roztoku monomeru přidána užitím vlhkého dichlormetanu (CH_2Cl_2) před přidavkem čerstvě připraveného CH_2Cl_2 roztoku BCl_3 . U syntetizovaných polymerů byla provedena termogravimetrická měření, prokazující, že termostabilita vzorků P-alfa-MeSt připravených podle vynálezu je o 35°C vyšší než u vzorků P-alfa-MeSt připravených protonickou iniciací. Výsledky syntézy a termogravimetrického studia jsou uvedeny v tabulce II a na obr. 2 a 3.

Tabulka II

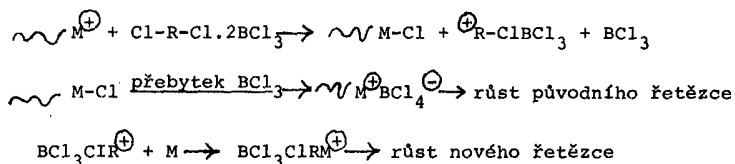
Iniciační systém	$\bar{M}_n$	Úbytek váhy P-alfa-MeSt nebyl zjištěn do teploty
$\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$	18 393	145°C (obr. 2)
II	23 227	280°C (obr. 3)
I	38 459	280°C

po 15 min polymerizace bylo dosaženo 100% konverze u všech systémů

Příklad 3

Polymerizace alfa-methylstyrenu (alfa-MeSt) byla prováděna při teplotě -40°C způsobem kontinuálního pozvolného dávkování CH_2Cl_2 roztoku monomeru rychlostí (A) $1,91 \cdot 10^{-3}$ mol alfa-MeSt/min do 20 ml předem ochlazeného míchaného iniciačního systému II (barevný CH_2Cl_2 roztok DDH s BCl_3 připravený stejným způsobem jako v příkladu 1 avšak o koncentraci $[\text{BCl}_3] = 2,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l a $[\text{DDH}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Odebírané vzorky polymeru z reaktoru v průběhu kontinuálního dávkování monomeru prokázaly u vznikajícího polymeru přítomnost dvou polymerních frakcí, nízemolekulární (F_N) a výšemolekulární (F_V).

S rostoucí spotřebou monomeru úměrně vzrůstala molekulární hmotnost obou frakcí zároveň s rostoucím hmotnostním obsahem F_N ve vzorcích polymeru, jak je uvedeno v tabulce III. Po 75 minutách kontinuálního dávkování monomeru byla reakce ukončena přidavkem metanolu při dosažené celkové 100% konverzi. V důsledku více než o 1 řád nižší $\bar{M}_n(F_N)$ proti $\bar{M}_n(F_V)$ a vyššímu hmotnostnímu obsahu F_N v polymeru, je zřejmé, že počet polymerních molekul $[P]_{F_N} \gg [P]_{F_V}$ a (kde $[P] = [P]_{F_N} + [P]_{F_V}$), proti spotřebě monomeru je uvedena na obr. 4 a prokázala lineární růst $\bar{M}_n$, se spotřebou monomeru při prokázaném velmi nízkém přenosu (počet polymerních molekul vzrostl v intervalu od $3,84 \cdot 10^{-2}$ do $14,21 \cdot 10^{-2}$ mol alfa-MeSt pouze na dvojnásobek). Protože $^1\text{H-NMR}$ analýza vzorků polymeru neprokázala přítomnost dvojných vazeb, které by poukazovaly na přenos monomerem, je zřejmé, že přenos pravděpodobně proběhl přenosovou látkou biniferem, který komplexuje s BCl_3 . Mechanismus reversibilního přenosu biniferem pak může být znázorněna schematem:



kde

Cl-R-Cl je 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan (DDH) a M je alfa-methylstyren (alfa-MeSt).

S rostoucí spotřebou monomeru poněkud vzrostl index $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ u F_N (viz tab. III), což poukazuje na možnost vzniku nejprve polymeru typu A o struktuře $\text{Cl-RM(M)}_n\text{-Cl}$ (tj. růst řetězce probíhá pouze na jedné straně iniciačního centra) a později vznik polymeru typu B o struktuře $\text{Cl-M(M)}_m\text{-R-M(M)}_n\text{-Cl}$ (tj. růst řetězce probíhá i na druhé straně iniciačního centra, kde $m = n$ nebo $m \neq n$) a výsledný polymer je pak jejich směsí (tj. A + B).

Tabulka III

a mol. 10^2	b hmot. %	F_N			F_V $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ g/mol	P mol. 10^3
		M g/mol	$\bar{M}_w$ g/mol	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$		
3,84	55,1	1 750	2 315	1,4	5,2	1,50
5,76	63,6	1 910	2 740	1,4	5,3	2,30
7,68	72,5	2 389	3 983	1,7	5,4	2,80
9,60	80,7	3 010	5 737	1,9	5,4	3,08
11,52	82,0	3 900	8 042	2,1	5,4	2,90
12,67	84,3	3 985	8 288	2,1	5,6	3,20
14,21	86,6	4 481	9 049	2,0	5,7	3,28

- a je množství spotřebovaného monomeru, b - hmotnostní poměr $F_N/(F_N + F_V)$, $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{F_V} = \sim 1.3 - 1.5$, celková konverze 100 %.

Za stejných experimentálních podmínek, stejné koncentrace BCl_3 při kontinuálním dávková-

ní CH_2Cl_2 roztoku alfa-MeSt do čerstvě připraveného CH_2Cl_2 roztoku BCl_3 (iniciační systém neobsahuje DDH tj. binifer a je tudíž předpokládána protonická iniciace zbytkovou H_2O reakčního systému), rovněž vznikly dvě polymerní frakce F_N a F_V u kterých však molekulární hmotnost nevzrůstala se spotřebou monomeru, tj. quasiliving polymerizace neprobíhala. Pouze se zvyšoval hmotnostní obsah F_N v odebíraných vzorcích polymeru, jak je vidět z GPC diferenciálních distribucí molekulárních hmotností uvedených na obr. 5.

P ř í k l a d 4

Polymerizace alfa-methylstyrenu (alfa-MeSt) byla provedena při teplotě -20°C kontinuálním dávkováním CH_2Cl_2 roztoku monomeru do roztoku iniciačního systému II při užití stejných koncentrací (DDH, BCl_3), způsobu přípravy iniciačního systému II a rychlosti dávkování ($1,91 \cdot 10^{-3}$ mol alfa-MeSt/min) jako v příkladu 3. V průběhu kontinuálního dávkování monomeru do reakčního systému vznikal polymer o velmi úzké polydispersitě s indexem $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,1$ jak je vidět z tabulky IV a z GPC diferenciálních distribucí molekulárních hmotností uvedených na obr. 6. V průběhu quasiliving polymerizace alfa-MeSt po ~ 80 minutách dávkování monomeru počet polymerních molekul $[P]$ se zvýšil v intervalu od $4,58 \cdot 10^{-2}$ do $15,28 \cdot 10^{-2}$ mol alfa-MeSt pouze 2,5krát, jak je patrné z tabulky IV.

T a b u l k a IV

a	F_N				$[P]$
	b	$\bar{M}$	$\bar{M}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	
mol. 10^2	hmot. %	g/mol	g/mol		mol. 10^3
4,58	90,0	1 433	1 673	1,2	3,80
5,76	93,7	1 454	1 637	1,1	4,68
7,68	95,7	1 479	1 661	1,1	6,14
9,60	97,9	1 505	1 690	1,1	7,54
11,52	98,5	1 540	1 739	1,1	8,84
13,37	100	1 550	1 705	1,1	10,20
15,28	100	1 859	2 042	1,1	9,70

a - je množství spotřebovaného monomeru, b - je hmotnostní poměr $F_N/(F_N+F_V)$, celková konverze 100 %, $M_n(F_V) = 11\,000$ s indexem $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,3$, $[P] = ([P]_{F_N} + [P]_{F_V})$.

P ř í k l a d 5

Polymerizace alfa-MeSt byla prováděna při teplotě -30°C způsobem popsaným v příkladech 1 a to a) v 30 ml CH_2Cl_2 /heptan (50/50 obj. dílu) o koncentraci $[\text{alfa-MeSt}] = 1$ mol/l; b) v 12 g alfa-MeSt. Polymerizace byly iniciovány iniciačním systémem II při užití barevných CH_2Cl_2 roztoků DDH s BCl_3 o koncentraci $[\text{BCl}_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l o molárním poměru $[\text{BCl}_3]/\text{DDH} = 0,5; 1; 4; 15$ a 20. Roztoky DDH s BCl_3 byly přechovávány při teplotě místnosti 1, 2, 4 a 10 dnů a pak byly použity k iniciaci. 70 až 100% konverze bylo dosaženo po 30 minutách polymerizace při $\bar{M}_n = 3,5 \cdot 10^3$ až $5 \cdot 10^3$.

P ř í k l a d 6

Polymerizace styrenu byla provedena při teplotě 0°C způsobem popsaným v příkladu 1 a to a) v 30 ml CH_2Cl_2 ; b) v 50 ml CH_2Cl_2 /heptan (60/40 obj. dílu) o koncentraci $[\text{St}] = 1$ mol/l.

Polymerizace byly iniciovány iniciačním systémem II popsaným v příkladu 5. 55 až 80% konverze bylo dosaženo po 30 minutách polymerizace při $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^3$ až $2,2 \cdot 10^3$.

P ř í k l a d 7

Kopolymerizace alfa-methylstyrenu se styrenem byla provedena při teplotě -78°C způsobem popsaným v příkladu 1 v 30 ml CH_2Cl_2 o koncentraci $[\text{alfa-MeSt}] = 0,8 \text{ mol/l}$ s $[\text{St}] = 0,2 \text{ mol/l}$ (celková koncentrace směsi monomerů $= 1 \text{ mol/l}$). Polymerizace byly iniciovány iniciačním systémem II popsaným v příkladě 5. 95 až 100% konverze bylo dosaženo po 20 minutách polymerizace při $\bar{M}_n = 1,9 \cdot 10^4$ až $2,5 \cdot 10^4$.

P ř í k l a d 8

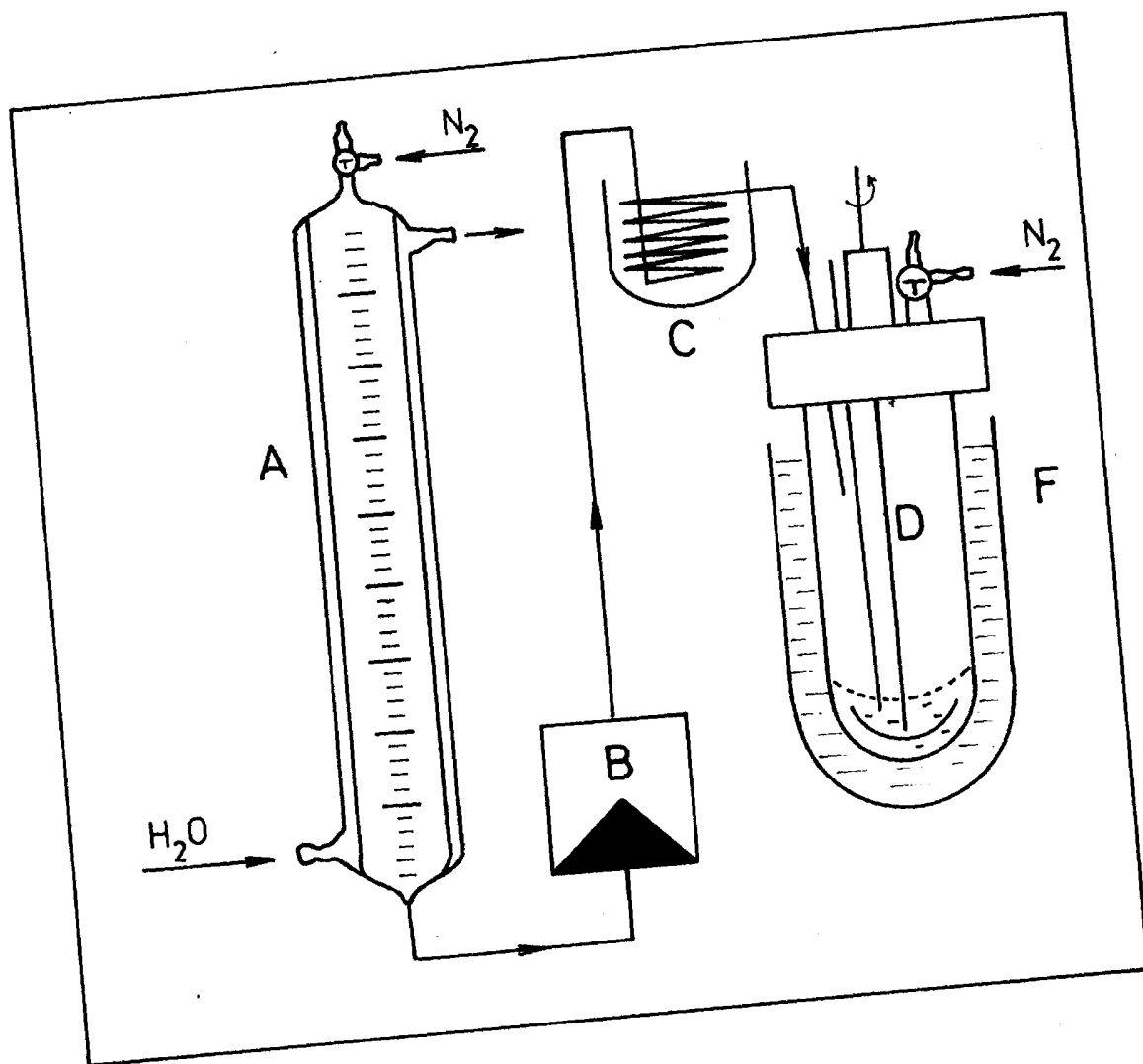
Polymerizace styrenu (a) a kopolymerizace styrenu s alfa-MeSt (b) byly provedeny při teplotě -50°C kontinuálním dávkováním CH_2Cl_2 roztoku monomeru/směsi monomerů do roztoku iniciačního systému II popsaného v příkladu 3. Koncentrace monomerů (a) $[\text{St}] = 1,91 \text{ mol/l}$; v případě (b) $[\text{St}] = 1,0 \text{ mol/l}$ a $[\text{alfa-MeSt}] = 0,91 \text{ mol/l}$. V obou případech (a), (b), rychlost dávkování byla stejná $= 1,91 \text{ mol St/min}$ nebo $1,91 \text{ mol(St+alfa-MeSt)/min}$. V průběhu kontinuálního dávkování styrenu nebo směsi styrenu s alfa-MeSt probíhala quasiliving polymerizace/kopolymerizace do 100% konverze. Po 80 minutách kontinuálního dávkování monomeru/směsi monomerů byl prokázán nízký přenos, počet polymerních molekul $[P]$ se zvýšil $\sim 2,2$ krát (v intervalu od $3,8 \cdot 10^{-2}$ do $15,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol monomerů}$).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob kationtové polymerizace a kopolymerizace vinylaromatických uhlovodíků vyznačený tím, že se polymerizace nebo kopolymerizace provádí při teplotě 20 až -80°C v přítomnosti iniciačního systému 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexan/chlorid boritý, přičemž molární poměr 2,5-dichlor-2,5-dimethylhexanu k chloridu boritému je v rozsahu $2,5 \cdot 10^{-2}$ až 5 , popřípadě v prostředí polárních halogenovaných rozpouštědel nebo jejich směsí s nepolárními rozpouštědly.

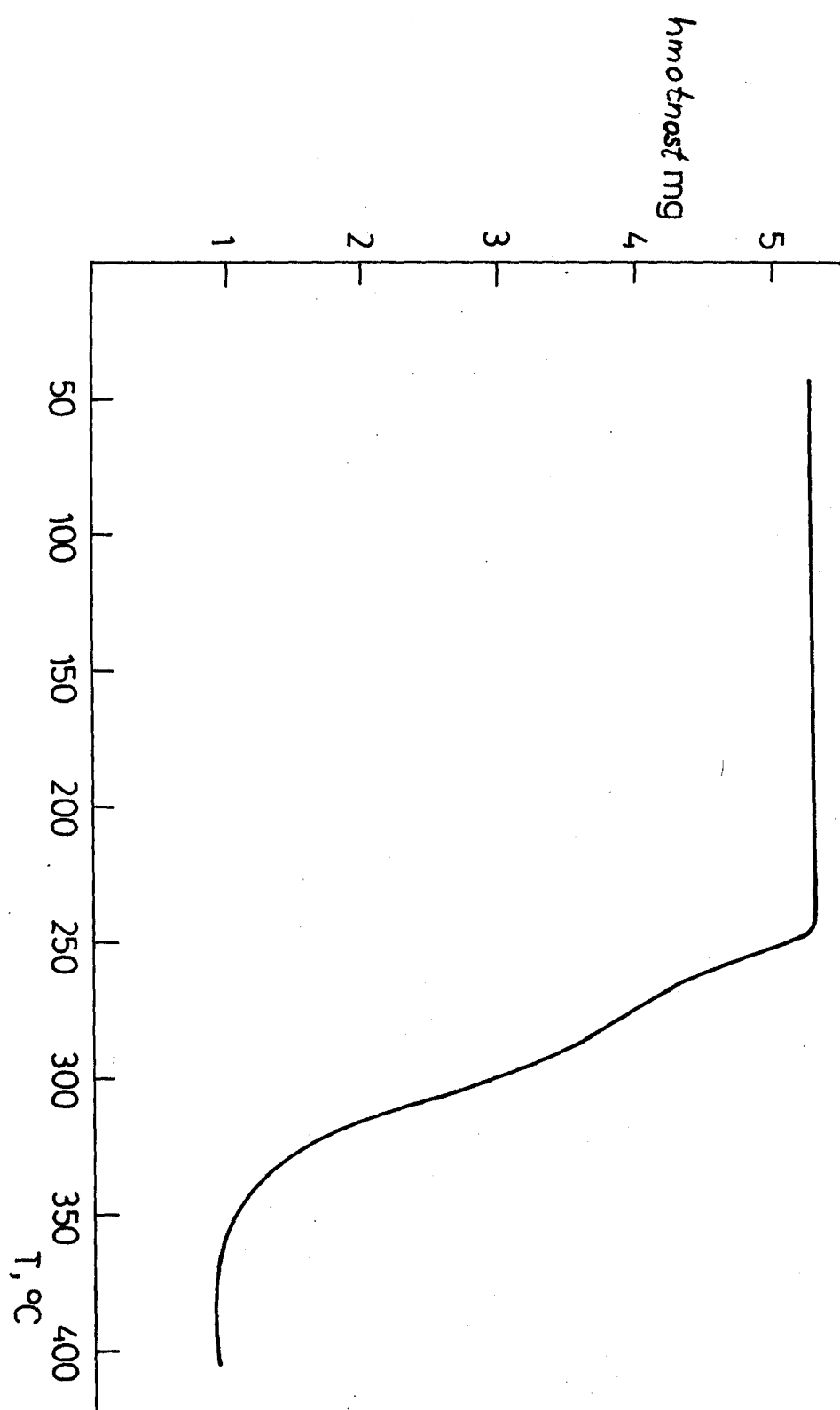
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se monomer nebo směs monomerů kontinuálně dávkuje do předem připraveného roztoku iniciačního systému, přičemž probíhá quasiliving polymerizace či kopolymerizace, při které vzrůstá molekulární hmotnost polymeru či kopolymeru se spotřebou monomerů.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že jako polární rozpouštědla jsou použita chlorovaná rozpouštědla jako metylenchlorid, metylchlorid, etylchlorid nebo jejich směsi s nepolárními rozpouštědly například alifatickými jako je heptan nebo hexan.



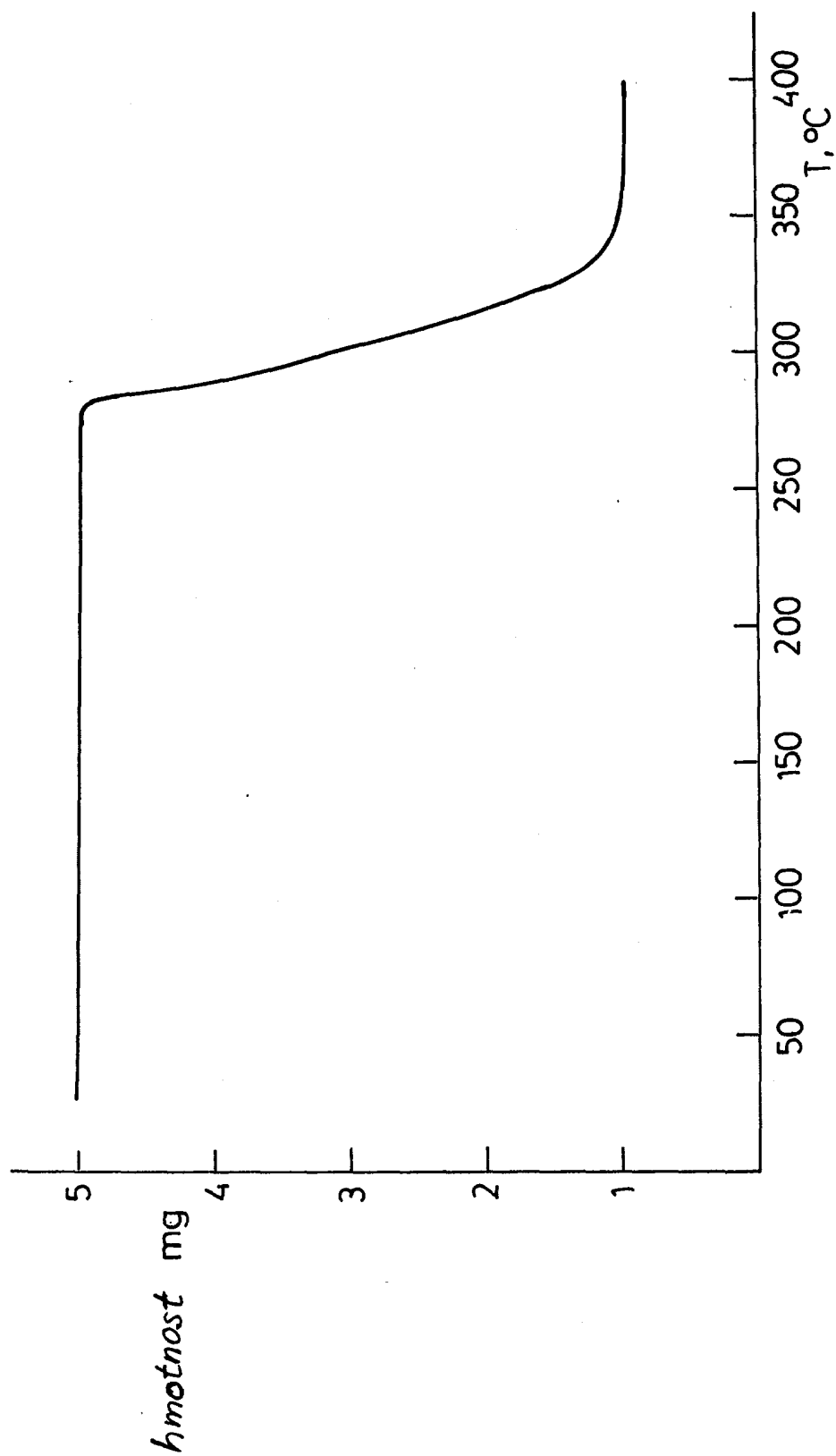
obr. 1

258182

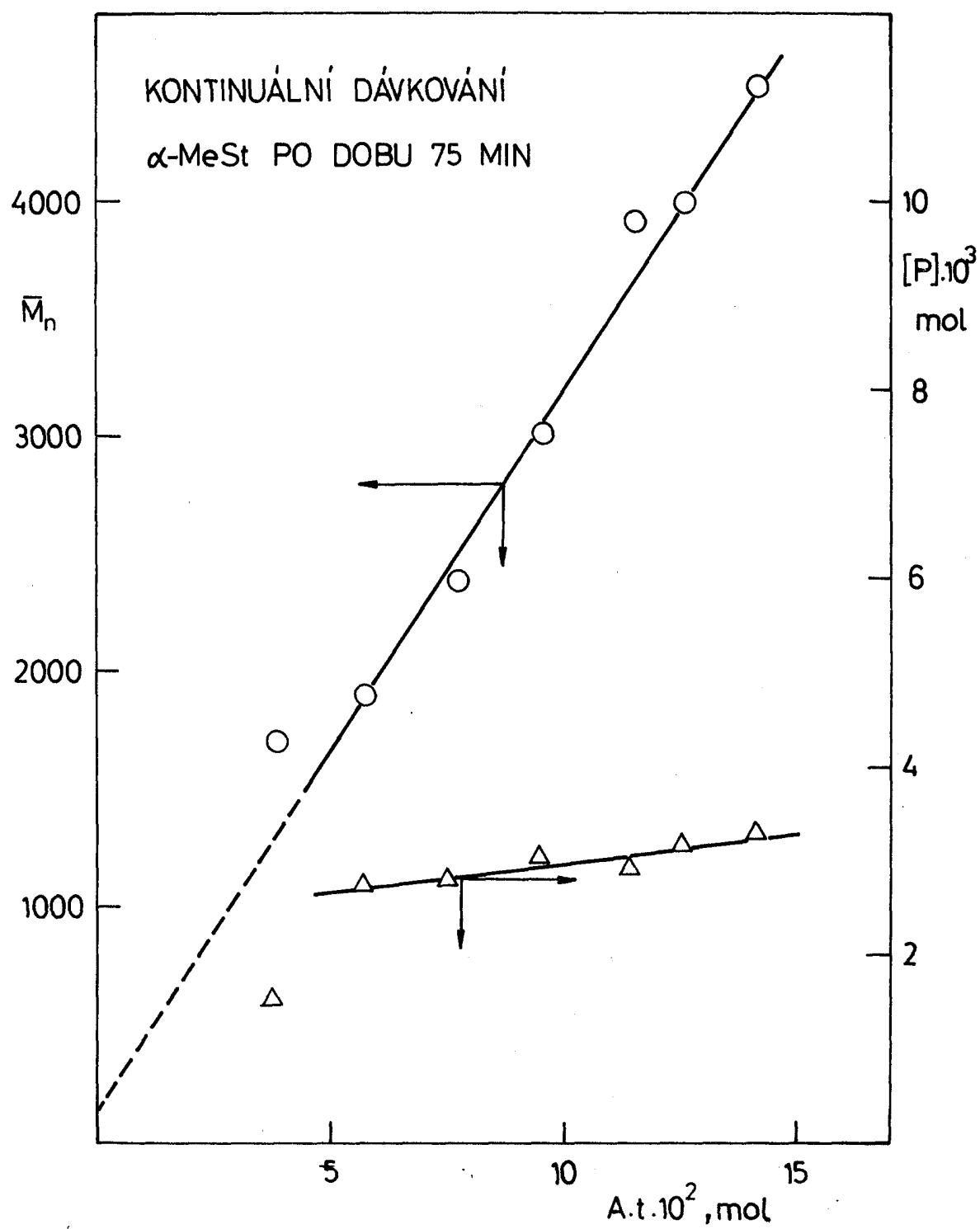


obr. 2

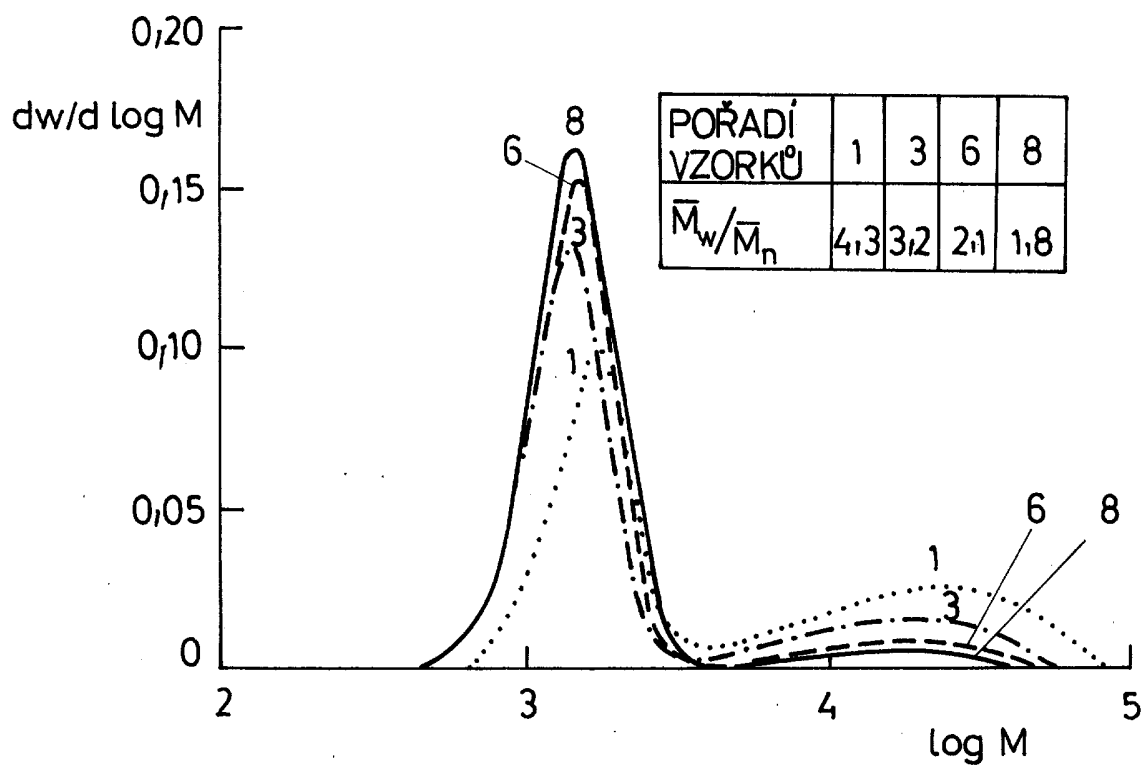
258182



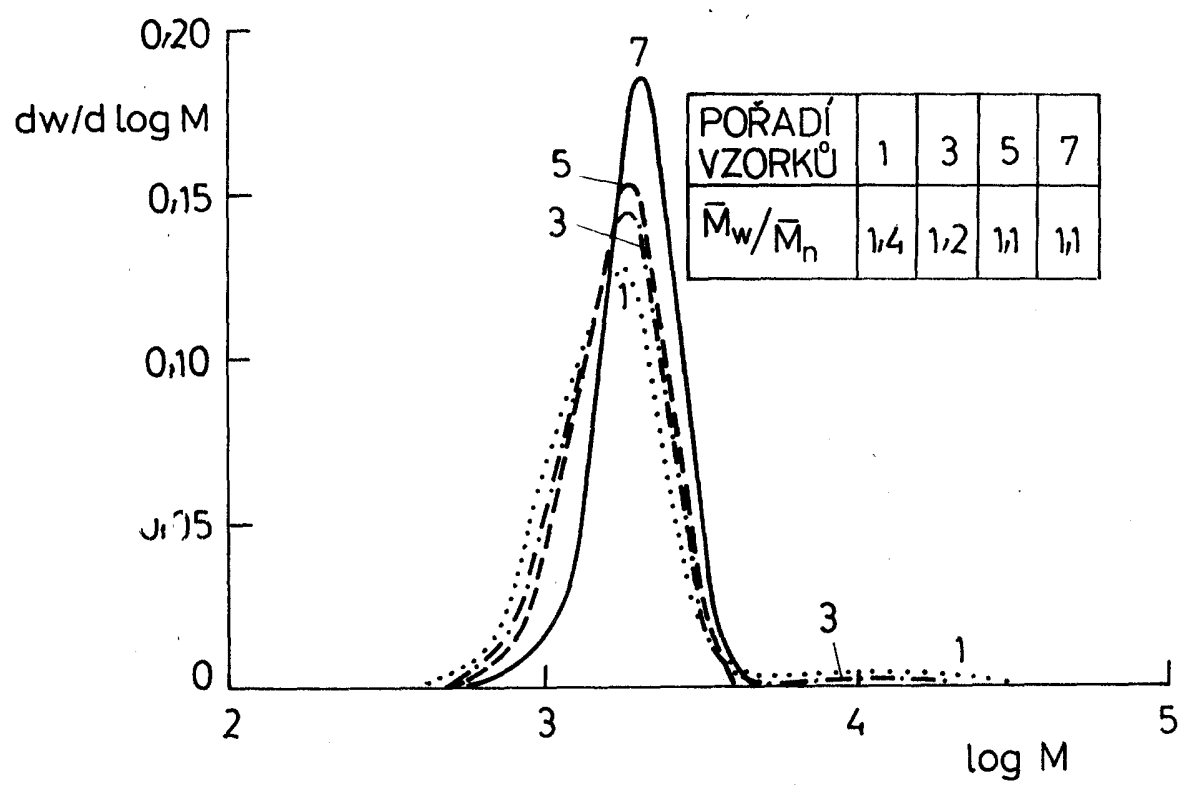
obr. 3



obr. 4



obr. 5



Obr. 6