



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220233
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 08 01 82
(21) (PV 181-82)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 11 85

(51) Int. Cl.³
C 08 F 210/10
C 08 F 10/10

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob kopolymerizace isobutylenu s dienovými a vinylaromatickými monomery

1

2

Vynález se týká způsobu kopolymerizace isobutylenu s dienovými a vinylaromatickými monomery v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru a amoniaku jako aktivátoru.

Předmětem vynálezu je způsob kopolymerizace isobutylenu s dienovými a vinylaromatickými monomery v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru za teploty 313 až 133 K, který spočívá v tom, že se kopolymerizace vyvolává nebo urychluje přidáním amoniaku, přičemž molární poměr aktivátoru k iniciátoru se pohybuje v rozsahu 20 až 0,1 s výhodou 3 až 0,3.

Vynález se týká způsobu kopolymerizace isobutylenu s dienovými a vinylaromatickými monomery v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru a amoniaku jako aktivátoru.

Nejznámější kopolymery, které jsou připravovány kationtovým mechanismem polymerizace, jsou kopolymery s dienovými a vinylaromatickými monomery. K přípravě těchto kopolymerů se používá tak zv. Friedel-Craftsových halogenidů, z nichž nejznámější a nejúčinnější jsou BF_3 a AlCl_3 , (J. P. Kennedy, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, Part 1, Interscience, New York, 1968).

Později bylo odhaleno, že účinným iniciátorem je též VCl_4 , avšak kopolymerizace jsou vyvolány účinkem světla (A. O. 150 798), nebo přítomností vlastního komonomeru (A. O. 200 698) dienového nebo vinylaromatického typu. V obou případech iniciace probíhá s indukční periodou, která je zvláště dlouhá, provádějí-li se kopolymerizace v nepolárním prostředí (15 až 20 minut) (L. Toman a M. Marek, Polymer 22, 1243, 1981; L. Toman a M. Marek, J. Macromol. Sci.-Chem., A 15/8, 1533/1981).

Další nevýhodou fotoindukované polymerizace, respektive kopolymerizace je, 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.

Předmětem vynálezu je způsob kopolymerizace isobutylenu s vinylaromatickými nebo dienovými monomery v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru za teploty 313 až 133 K, který spočívá v tom, že kopolymerizace se vyvolávají nebo urychlují přidáváním amoniaku jako aktivátoru. Rychlost polymerní reakce se řídí dávkováním iniciátoru a aktivátoru, případně dávkováním obou složek najednou. Molární poměr aktivátoru k iniciátoru se pohybuje v rozsahu 20 až 0,1 a s výhodou 3 až 0,3. Kopolymerizace se provádí s výhodou v bloku nebo alifatickém a/nebo aromatickém rozpouštědle nebo v chloridu uhličitém. Lze je provádět též v halogenovaných nasycených nebo nenasyčených uhlovodících, které kopolymerizaci akcelerují.

Jako alifatická rozpouštědla se používají zejména alkany obsahující 2–8 atomů uhlíku v molekule, jako je například ethan, propan, butan, isopentan a heptan. Jako aromatická rozpouštědla se používají např. benzen, toluen a jejich deriváty. Jako polymeračního prostředí se s výhodou používají nasycené a nenasyčené halogenové uhlovodíky jako je například methylchlorid, ethylchlorid, methylenchlorid, propyl- nebo butylchlorid, vinylchlorid a vinylidenchlorid.

Způsob podle vynálezu umožňuje provádět zvláště výhodně vysokomolekulární kopolymerizace za podmínky, které jsou mno-

hem výhodnější než u známých postupů. Tak například pro přípravu kopolymerů isobutylenu s dieny o $M_n = 300\,000$ až $360\,000$ je nutná velmi nízká polymerační teplota okolo 173 K (J. P. Kennedy, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, Part 1, Interscience, New York, 1968). Způsob podle vynálezu (iniciační systém VCl_4 -amoniak) umožňuje získat vysoké molekulové hmotnosti kopolymerů již za podstatně vyšších teplot (okolo 238 až 233 K), což je ekonomicky výhodné. Vysoká aktivita iniciačního systému umožňuje provádět polymerní reakce okamžitě, bez indukční periody a profiluje tento způsob proti způsobům, které probíhají s indukční periodou (při použití VCl_4 jako iniciátoru bez amoniaku jako laciného aktivátoru).

Popis provedení a výsledky jsou dále uvedeny v několika příkladech. Kopolymerizace byly provedeny ve skleněném reaktoru, který byl opatřen kotvovým míchadlem z nerez oceli. Ve všech případech kopolymerizace byly provedeny za suchých podmínek v atmosféře argonu, který byl zbaven kyslíku. Vlhkost monomerů 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 polymerních produktů byla stanovena viskozimetricky v roztoku heptanu při teplotě 293 K při užití vztahu $[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}$ (P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 65 372/1943). Nenasycenost vzorků polymerů byla stanovena ozonometricky.

Příklad 1

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s isoprenem v roztoku heptanu při teplotě 213 K. Směs obsahovala 25 g isobutylenu, 0,25 g isoprenu a 30 g heptanu. Po přidávku $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $3,6 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku začala probíhat polymerizace bez indukční periody. Polymerizace byla ukončena přidáváním ethanolu po 20 minutách při konverzi 57 %. Molekulová hmotnost kopolymeru byla 530 000 při nenasycenosti 1,1 mol. %.

Příklad 2

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s isoprenem v roztoku heptanu při teplotě 253 K. Směs obsahovala 40 g isobutylenu, 0,8 g isoprenu a 10 g heptanu. Po přidávku $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol NH_3 začala probíhat polymerizace, která byla po 40 minutách ukončena přidáváním 1 ml ethanolu při konverzi 77 %. Nenasycenost kopolymeru při dosažené molekulové hmotnosti 80 000 byla 1,9 mol. %.

Příklad 3

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s isoprenem v roztoku heptanu při teplotě 238 K. Směs obsahovala 25 g isobutylenu, 0,25 g isoprenu a 30 g heptanu. Po přidavku $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $2 \cdot 10^{-4}$ mol NH_3 začala probíhat polymerizace, která byla ukončena po 28 minutách přidavkem 1 ml ethanolu při dosažené konverzi 63 %. Molekulová hmotnost kopolymeru byla 380 000 při nenasycenosti 1,0 mol. %.

Příklad 4

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s butadienem bez rozpouštědla při teplotě 233 K. Monomerní směs obsahovala 40 g isobutylenu a 4 g butadienu 1,3. Po přidavku $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol NH_3 začala probíhat polymerizace, která byla po 20 minutách ukončena přidavkem 1 ml ethanolu při dosažené konverzi 48 %. Molekulová hmotnost kopolymeru byla 430 000 při nenasycenosti 1,1 mol. %.

Příklad 5

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu se styrenem v roztoku heptanu při teplotě 233 K. Směs obsahovala 13 g isobutylenu, 0,65 g styrenu a 20 g heptanu. Po přidavku $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol NH_3 začala probíhat polymerizace, která byla ukončena po 50 minutách přidavkem 1 ml ethanolu při dosažené konverzi 68 % a molekulové hmotnosti 23 040.

Příklad 6

Byla provedena terkopolymerizace isobutylenu s isoprenem a alfa-methylstyrenem v roztoku heptanu při teplotě 213 K. Směs obsahovala 13 g isobutylenu, 0,26 g isoprenu a 0,26 g alfa-methylstyrenu. Po přidavku $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $2 \cdot 10^{-4}$ mol amoniaku začala probíhat polymerizace, která byla ukončena po 40 minutách 1 ml ethanolu při dosažené konverzi 78 % a molekulové hmotnosti 118 200.

Příklad 7

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s 2,3-dimethyl-butadienem 1,3 bez rozpouštědla při teplotě 195 K. Monomerní směs obsahovala 40 g isobutylenu a 0,8 g 2,3-dimethylbutadienu 1,3. Po přidavku $3 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $6 \cdot 10^{-4}$ mol NH_3 začala probíhat polymerizace, která byla ukončena přidavkem 1 ml ethanolu po 35 minutách. Konverze byla 48,5 % a nenasycenost polymerního produktu 1,9 mol. %.

Příklad 8

Byla provedena kopolymerizace isobutylenu s chloroprenem bez rozpouštědla při teplotě 223 K. Monomerní směs obsahovala 40 g isobutylenu a 1,3 g chloroprenu. Po přidavku $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 a $2 \cdot 10^{-4}$ mol NH_3 začala probíhat polymerizace, která byla ukončena po 30 minutách přidavkem 1 ml ethanolu při dosažené konverzi 39 % a molekulové hmotnosti 380 000.

Příklad 9

Byla provedena terkopolymerizace isobutylenu s butadienem a alfa-methylstyrenem při teplotě 223 K v přítomnosti methylchloridu. Směs obsahovala 38 g isobutylenu, 1,9 gramů butadienu 1,3 0,38 g alfa-methylstyrenu a 5 g methylchloridu. Do této směsi bylo přidáno $5 \cdot 10^{-5}$ mol VCl_4 a $6 \cdot 10^{-5}$ mol NH_3 . Po 18 minutách proběhla polymerizace do 75 % a byl získán polymerní produkt o molekulové hmotnosti 150 000.

Příklad 10

Byla provedena terkopolymerizace isobutylenu s chloroprenem a styrenem ve směsi rozpouštědel heptan-vinylchlorid, při teplotě 203 K. Směs obsahovala 20 g isobutylenu, 0,2 g chloroprenu, 0,2 g styrenu, 20 g heptanu a 5 g vinylchloridu. Do této směsi byl nejprve přidán amoniak o množství $3 \cdot 10^{-4}$ mol a pak teprve bylo přidáno $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl . Po 15 minutách byla reakce zastavena přidavkem 1 ml ethanolu při konverzi 48 %. Molekulová hmotnost produktu byla 230 000.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kopolymerizace isobutylenu s dienovými a vinylaromatickými monomery v přítomnosti chloridu vanadičitého jako iniciátoru za teploty 313 až 133 K, vyznačený tím, že se kopolymerizace vyvolává nebo urychluje přidavkem amoniaku, přičemž molární poměr aktivátoru k iniciátoru se pohybuje v rozsahu 20 až 0,1 s výhodou 3 až 0,3.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že rychlost kopolymerizace se řídí dávková-

ním 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.