



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.06.1968 (P. 127775)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 38b⁴,15/00

MKP C08f 15/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Junji Furukawa, Yutaka Iseda, Kazuo Haga, Nobuyuki Kataoka

Uprawniony z patentu: Bridgestone Tire Company Limited, Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania przemiennych kopolimerów sprzężonych dienów i sprzężonych polarnych monomerów winylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przemiennych kopolimerów sprzężonych dienów i sprzężonych polarnych monomerów winylowych.

Kopolimery sprzężonych dienów i sprzężonych polarnych monomerów winylowych mają duże znaczenie przemysłowe. W szczególności kopolimer butadien/akrylonitryl zajmuje ważną pozycję w przemyśle gumowym. Znana dotychczas metoda produkcji takich kopolimerów polega na wytwarzaniu kopolimerów statystycznych (przypadkowo uporządkowanych) przy użyciu inicjatorów wolnorodnikowych. Kopolimery statystyczne na przykład kopolimer butadien/akrylonitryl, odznacza się wysoką olejoodpornością, co wiąże się z obecnością w kopolimerze członów akrylonitrylu. Z drugiej strony jednak wzrost zawartości akrylonitrylu w kopolimerze powoduje zmniejszenie odbojności kopolimeru przy zwiększającej się zawartości żelu. Ponadto ponieważ tego rodzaju kopolimer posiada konfigurację o przypadkowym uporządkowaniu nie zachodzi w nim krystalizacja orientacyjna co jest konsekwencją konfiguracji przypadkowo uporządkowanej oraz procesu kopolimeryzacji.

Sposób wytwarzania przemiennych kopolimerów α -olefin i sprzężonych polarnych monomerów winylowych opublikowany w japońskim zgłoszeniu patentowym nr 10 996/66 (Hirooka i inni, Polymer Letter, 1967, t. 6, s. 47) prowadzi do otrzymania kopolimerów przemiennych nie ulegających kry-

2

stalizacji orientacyjnej przez co nie są przydatne do celów przemysłowych ze względu na swe własności fizyczne, a poza tym wymagają stosowania w produkcji bardzo dużych ilości katalizatora.

5 Wszystkie stosowane tu α -olefiny są związkami monoolefinowymi posiadającymi tylko jedno reaktywne podwójne wiązanie na końcu cząsteczki a więc są różne od sprzężonych dienów stosowanych w sposobie według wynalazku pod względem 10 ukształtowania cząsteczki i reaktywności. Gdyby sprzężone dieny reagowały w ten sam sposób w reakcji kopolimeryzacji co α -olefiny, to człony sprzężonego dienu powinny być związane w położeniu 1, 2 a nie w położeniu 1, 4. W kopolimerach 15 przemiennych otrzymywanym sposobem według wynalazku człony sprzężonego dienu są związane w położeniu 1, 4. Ponadto sposobem według wynalazku stosuje się inny katalizator zawierający metal przejściowy a ponadto ilość katalizatora konieczna do otrzymania kopolimeru jest mała.

20 Z francuskiego opisu patentowego nr 1 487 211 znany jest sposób kopolimeryzacji sprzężonego dienu ze sprzężonym polarnym monomerem winylowym w obecności katalizatora stanowiącego związek o wzorze MR_nX_{3-n} lub kompozycji katalitycznej składającej się ze związków o wzorach MR_3X_{3-n} , MR_3 i MX_3 w których M oznacza glin lub bor, R oznacza rodnik organiczny a X oznacza 25 chlorowec. Z przykładu XXVII wynika, że kopolimeryzacja 15 g butadienu i 5 g akrylonitrylu

z udziałem 10 moli dwuchloroku etyloglinowego daje w wyniku 0,81 g kopolimeru o potwierdzonym przez analizę pierwiastkową składzie butadienu do akrylonitrylu równym 1:1.

W sposobie według wynalazku stosuje się układ katalityczny, składający się z: co najmniej jednego związku metalu przejściowego IV lub V grupy układu pierwiastkowego oraz składnika glinowego o wzorze AlR_nX_{3-n} , w którym n oznacza 1, 1,5 lub 2, R oznacza rodnik węglowodorowy o 1—20 atomach węgla a X oznacza chlorowec lub kompozycji dwóch lub więcej związków glinu o ogólnych wzorach AlR_2X , $Al_2R_3X_3$, $AlRX_2$, AlR_2 , AlX_3 , pod warunkiem, że w składniku zawierającym glin stosunek (d) całkowitej liczby rodników węglowodorowych do całkowitej liczby rodników chlorowcowych spełnia wymaganie: $0 < d \leq 2,0$.

W stosunku do znanego stanu techniki, sposób według wynalazku wykazuje następujące korzyści: aktywność katalizatora jest znacznie wyższa przy czym aktywność katalizatora wyrażana jest wydajnością polimeru w przeliczeniu na mol użytego katalizatora. W przykładzie I uzyskuje się 6,68 g kopolimeru na 10 mmoli użytego katalizatora podczas gdy według cytowanego francuskiego opisu patentowego uzyskuje się 0,81 g polimeru na 10 mmoli użytego katalizatora. Wszystkie otrzymane sposobem według wynalazku polimery są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach takich jak chloroform, dwumetyloformamid i podobne podczas gdy polimery otrzymane w znany sposób nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach i zawierają żel. Wynika z tego, że stosując sposób według wynalazku uzyskuje się produkty w lepszych efektach handlowych.

Obecnie stwierdzono, że można uzyskać nowy typ kopolimeru przemienneego stosując nowy sposób kopolimeryzacji pozbawiony wymienionych wad i o poprawionych właściwościach kopolimerów.

W kopolimerach wytwarzanych sposobem według wynalazku człony sprzężonego dienu i człony sprzężonego polarnego monomeru winylowego są z sobą powiązane w przeważającej większości na przemian, a konfiguracja kopolimerów jest w wysokim stopniu regularna. Tak na przykład stwierdzono, że w kopolimerze butadien/akrylonitryl człony butadienu i człony akrylonitrylu są powiązane w przeważającej mierze przemienne. Ponadto człony butadienu w tym przypadku są związane w ponad 95% w położeniu trans-1,4. Stwierdzono, że w przemennym kopolimerze butadien-/akrylonitryl zachodzi w czasie wyciągania krystalizacja orientacyjna. Występowanie orientacyjnej krystalizacji można stwierdzić przez pomiar krzywej zależności wydłużenia od naprężenia oraz obrazu dyfrakcji promieni X. Ponadto odbojność kopolimeru przemienneego jest znacznie większa i na przykład wartość ta dla kopolimeru przemienneego w temperaturze 60°C jest 1,6 razy większa niż konwencjonalnych kopolimerów statystycznych.

Sposobem według wynalazku, możliwe jest otrzymywanie z dużą wydajnością kopolimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym nie zawierają-

cym praktycznie żelu, przez odpowiedni dobór warunków kopolimeryzacji (frakcja nierozpuszczalna w dwumetyloformamidzie odpowiada zawartości żelu). Dodatkowo, kopolimer przemienno posiada lepszą olejoodporność, bardzo dużą wytrzymałość na rozciąganie i wybitnie dobre własności przetwórcze, a ponadto lepszą odporność na podwyższoną temperaturę i elastyczność oraz mniejsze odkształcenie trwałe przy ściskaniu. Jak wspomniano wyżej kopolimery przemienne wytwarzane sposobem według wynalazku posiadają doskonałe własności, których nigdy nie obserwowano w kopolimerach statystycznych. Te znakomite własności wynikają z wysoce regularnego i przemienneego ukształtowania kopolimeru.

Według wynalazku sposób wytwarzania przemennych kopolimerów sprzężonych dienów i sprzężonych polarnych monomerów winylowych polega na kopolimeryzacji sprzężonych dienów o 4—10 atomach węgla i sprzężonego polarnego monomeru winylowego takiego jak akrylonitryl, metakrylonitryl lub estry α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych w temperaturze -78°C — -100°C , w stanie ciekłym, w obecności katalizatora składającego się z co najmniej jednego związku metalu przejściowego IV-tej i V-tej grupy układu okresowego pierwiastków (składnik A) oraz ze składnika (B) stanowiącego związek zawierający glin, taki jak związki glinu o ogólnych wzorach AlR_2X , $Al_2R_3X_3$ lub $AlRX_2$ i mieszaninę dwóch lub więcej związków glinu o ogólnych wzorach AlR_2X , $Al_2R_3X_3$, $AlRX_2$, AlR_3 i AlR_3 w których R oznacza rodnik węglowodorowy taki jak alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy lub aryloalkilowy o 1—20 atomach węgla a X oznacza chlorowec taki jak F, Cl, Br i J, przy czym w składniku glinowym stosunek (d) ogólnej liczby rodników węglowodorowych do ogólnej liczby rodników chlorowcowych powinien spełniać wymaganie: $0 < d \leq 2,0$, natomiast R i X w związkach glinu wchodzących w skład składnika B mogą być takie same lub różne.

Według wynalazku sposób wytwarzania kopolimerów przemennych, obejmujący kopolimeryzację sprzężonego dienu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego może także przebiegać przy użyciu katalizatora, który sporządza się z omówionych składników A i B w obecności sprzężonego polarnego monomeru winylowego używanego w reakcji kopolimeryzacji lub przy użyciu katalizatora, sporządzanego ze składników A i B, przy czym co najmniej jeden ze składników A i B tworzy związek kompleksowy z zasadowym związkiem organicznym takim jak nitril organiczny, ester α i β -nienasyconych kwasów karboksylowych, benzoan, trzeciorzędowe fenyloalkiloaminy i tiofen albo w przypadku wytwarzania przemiennego kopolimeru butadien/akrylonitryl o członach butadienu związanych w położeniu trans-1,4 w co najmniej 95% oraz członach butadienu i akrylonitrylu połączonych ze sobą w przeważającej mierze na przemian i obejmuje kopolimeryzację butadienu i akrylonitrylu w stosunku molowym butadienu do akrylonitrylu 1/10—10/1, w temperaturze -78°C — -100°C w stanie ciekłym przy użyciu katalizatora

sporządzonego z rozpuszczalnych w mieszaninie butadienu i akrylonitrylu składników A i B, w obecności monomerycznego akrylonitrylu w temperaturze -78°C — 0°C .

W sposobie według wynalazku stosuje się sprzężone dieny o 4—10 atomach węgla, na przykład butadien-1,3, pentadien-1,3, heksadien-1,3, izopren, 2,3-dwumetylobutadien-1,3 i fenylobutadien-1,3. Korzystnie stosuje się butadien-1,3.

Jako sprzężone polarne monomery winylowe stosuje się w sposobie według wynalazku akrylonitryl, metakrylonitryl oraz estry α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych — na przykład akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan propylu, akrylan butylu, metakrylan metylu, metakrylan etylu. Korzystnie stosuje się akrylan metylu, metakrylan metylu i akrylonitryl.

Kombinacjami dienów z monomerami są na przykład butadien-1,3/akrylonitryl, butadien-1,3/akrylan metylu, butadien-1,3/metakrylan metylu, butadien-1,3/akrylan etylu, pentadien-1,3/akrylonitryl, pentadien-1,3/akrylan metylu, izopren/akrylonitryl, izopren/akrylan metylu itd. Spośród nich zalecane są przede wszystkim butadien-1,3/akrylonitryl, butadien-1,3/metakrylan metylu i butadien-1,3/akrylan metylu, a szczególnie korzystna jest kombinacja butadien-1,3/akrylonitryl.

Stosunek sprzężonego polarnego monomeru winylowego do sprzężonego dienu używany w reakcji kopolimeryzacji jest dowolny, lecz zazwyczaj mieści się on w granicach stosunku molowego 10/1—1/10, korzystnie 3/1—1/3. Stosunek dodawanych monomerów wpływa na wydajność i stopień polimeryzacji otrzymanego kopolimeru itp., tak, że stosunek ten można właściwie określić w zależności od potrzeb. Sposób dodawania monomerów jest dowolny.

Katalityczny składnik A używany w sposobie według niniejszego wynalazku stanowi co najmniej jeden związek wybrany z grupy składającej się ze związków metali przejściowych IV i V grupy układu okresowego pierwiastków. Spośród nich odpowiednie są związki rozpuszczalne w mieszaninie monomerów, a szczególnie zalecane są rozpuszczalne w mieszaninie monomerów związki grupy V.

Przed wszystkim najbardziej zalecany jest rozpuszczalny w mieszaninie monomerów związek wanadu.

Jako wspomniani katalityczny składnik A, można wymienić: trójdychlorek wanadylu, czterochlorek wanadu, dwuchlorek III-rzęd.-butoksywanadyli, chlorek dwu-III-rzęd.-butoksywanadyli, trój-III-rzęd.-butoksywanadyli, trójmetoksywanadyli, trój-etoksywanadyli, trójpropoksywanadyli, trójizopropoksywanadyli, trójbutoksywanadyli, trójizobutoksywanadyli, trój-III-rzęd.-butoksywanadyli, trójpentoksywanadyli, trójizopentoksywanadyli, trójheksoksywanadyli, trój-2-etyloheksoksywanadyli, trójtoliloksywanadyli, trójfenoksywanadyli, trójcykloheksoksywanadyli, dwuacetyloacetonian wanadyli, trójacetyloacetonian wanadyli, naftenian wanadyli, octan wanadyli, oktanian wanadyli, szczawian wanadyli, dwuchlorek wanadocenu, bromek wanadyli, trójdychlorek wanadu, pięciochlorek tantalu,

pięciotoksytantal, dwuchlorek trójbutoksytantalu, cztero-n-butoksycyrkon, czterochlorek cyrkonu, czterochlorek tytanu, trójdychlorek butoksytytanu, dwuchlorek dwubutoksytytanu, chlorek trójbutoksytytanu, czterometoksytytan, czteroetoksytytan, czteropropoksytytan, czteropropoksytytan, czteroizopropoksytytan, czterobutoksytytan, czteroizobutoksytytan, cztero-III-rzęd.-butoksytytan, cztero-III-rzęd. butoksytytan, czteropentoksytytan, czterofenoksytytan, dwuacetyloacetonian oksytytanu, octan tytanu, trójacetyloacetonian tytanu, szczawian tytanu, cztero-(dwumetyloamido)-tytan itp. oraz ich kombinacje. Spośród nich zalecane są związki rozpuszczalne w mieszaninie monomerów, a w szczególności związki wanadu. Zalecane związki obejmują: trójdychlorek wanadyli, dwuacetyloacetonian wanadyli, trójacetyloacetonian wanadu, trój-III-rzęd.-butoksywanadyli, trój-etoksywanadyli, chlorek dwu-III-rzęd.-butoksywanadalu, dwuchlorek III-rzęd.-butoksywanadyli, czterochlorek wanadu, cztero-n-butoksytytan, czteroizopropoksytytan, dwuchlorek dwu-n-butoksytytanu, dwuacetyloacetonian oksytytanu, czteroetoksytantalu, cztero-n-butoksycyrkon, octan wanadyli, naftenian wanadyli, szczawian wanadyli, czterochlorek tytanu, octan tytanu, trójacetyloacetonian tytanu, szczawian tytanu i ich kombinacje.

Katalityczny składnik B stanowi związek glinu wybrany z grupy składającej się ze związków glinu o następujących wzorach ogólnych: AlR_2X , $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$ i AlRX_2 i z kombinacji dwóch lub więcej związków glinu o ogólnych wzorach: AlR_2X , $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$, AlRX_2 , AlR_3 i AlX_3 , w których R oznacza rodnik węglowodorowy wybrany z grupy obejmującej rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe, alkiloaryłowe i aryloalkilowe o 1—20 atomach węgla, a X oznacza atom chlorowca wybrany z grupy obejmującej atomy F, Cl, Br i J, przy czym w powyższym składniku zawierającym glin stosunek (d) ogólnej liczby rodników węglowodorowych do ogólnej liczby atomów chlorowcowych spełnia następujące wymagania: $0 < d \leq 2,0$ natomiast R i X w związku glinu wchodzącym w skład składnika B mogą być takie same lub różne. Spośród powyższych ogólnych wzorów zalecane są związki o wzorze AlRCl_2 i $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Br}_3$, w których R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

Katalityczny składnik B zawiera halogenki glinoorganiczne i ich kombinacje, kombinację halogenku glinoorganicznego z halogenkiem glinu, kombinację związku glinoorganicznego z halogenkiem glinu oraz kombinacje wieloskładnikowe złożone z tychże kombinacji. Wybór związków glinu i wzajemny stosunek tychże związków glinu w kombinacji ustala się tak, by spełniały wyżej podany warunek wyrażony wzorem $0 < d \leq 2,0$.

Jako związki glinu można wymienić dwuchlorek etyloglinu, seskwichlorek etyloglinu, seskwibromek etyloglinu, chlorek dwuetyloglinu, dwuchlorek metyloglinu, seskwichlorek metyloglinu, dwuchlorek izobutyloglinu, dwuchlorek propyloglinu, seskwichlorek propyloglinu, seskwichlorek izobutyloglinu, trójdychlorek glinu, trójbromek glinu, trójmetyloglin, trójetyloglin, trójpropyloglin, trójizobu-

etyloglin, trój-n-butyloglin, chlorek dwumetyloglinu, bromek dwumetyloglinu, chlorek dwuizobutyloglinu itp.

Zalecanymi katalitycznymi składnikami B są związki zawierające glin, w których stosunek d w wyżej podanej zależności spełnia następujące wymagania $0,2 < d \leq 1,2$.

Zalecane składniki B zawierają dwuchlorek etyloglinu, dwubromek etyloglinu, dwuchlorek metyloglinu, seskwichlorek etyloglinu, seskwichlorek metyloglinu, seskwibromek etyloglinu, dwuchlorek etyloglinu/seskwichlorek etyloglinu, trójetyloglin/trójbromek glinu, chlerek dwumetyloglinu/trójbromek glinu itd.

Składniki A i B zgodnie z wynalazkiem mogą zawierać związki kompleksowe otrzymywane przez utworzenie kompleksu składnika A i/lub B z odpowiednim zasadowym związkiem organicznym. Owe odpowiednie zasadowe związki organiczne obejmują: nitryle organiczne, estry α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych, estry kwasu benzeoesowego, III-rzęd. fenyloalkiloaminy i tiofen, na przykład: akrylonitryl, fumaronitryl, metakrylonitryl, acetonitryl, propionitryl, benzonitryl, akrylan metylu, akrylan etylu, metakrylan metylu, metakrylan butylu, benzoesan metylu, benzoesan butylu, dwumetyloanilina, trójfenyloamina, tiofen itd. Spośród nich zalecane są akrylonitryl, metakrylan metylu i dwumetyloanilina.

Katalizatory zgodnie z wynalazkiem składają się ze składnika A i ze składnika B i są zazwyczaj sporządzane w temperaturze -100°C – -20°C , korzystnie -78°C – 0°C . W tych granicach zalecana jest raczej temperatura niższa. Kolejność sporządzania jest dowolna, lecz na ogół zachowuje się taką kolejność, że do kopolimeryzowanego sprzężonego polarnego monomeru samego lub w postaci roztworu dodaje się składnik A, a następnie B. Kolejność, w której składnik A, a następnie składnik B są dodawane do mieszaniny sprzężonego dienu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego jest najbardziej zalecana.

Jeśli co najmniej jeden ze składników A i B tworzy kompleks z zasadowym związkiem organicznym, to różnice katalitycznej aktywności w wyniku zmiany przepisu sporządzania są mniejsze. Na przykład, jeśli butadien i akrylonitryl kopolimeryzuje się z dodatkiem katalizatora przygotowanego ze składników A i B w temperaturze -78°C , to katalizator sporządzony w obecności akrylonitrylu ma wysoką aktywność, natomiast katalizator sporządzony w nieobecności akrylonitrylu ma niską aktywność. Jeżeli stosuje się kompleks składnika B z zasadowym związkiem organicznym, to aktywność katalityczna jest w każdym przypadku w dużym stopniu niezależna od przepisu sporządzania katalizatora. Jeśli składnik B stanowi kombinację dwóch lub więcej związków, to taki składnik B można stosować zarówno po uprzednim zmieszaniu i dojrzewaniu tych związków, jak i dodając je oddzielnie. Podobnie ten sam wynik otrzymuje się ze składnikiem A.

Stosunek ilości metalu przejściowego w składniku A na 1 gramoatom glinu w składniku B mieści się w granicach $1/10^4$ — $2/1$ gramoatomów,

korzystnie $1/10^4$ — 1 gramoatomu najczęściej jednak $1/200$ — $1/3$ gramoatomów.

Stosunek obu stosowanych składników A i B do siebie ma wpływ na wydajność, stopień polimeryzacji oraz zawartość żelu w kopolimerze itp. Na przykład jeśli kopolimeryzuje butadien i akrylonitryl przy użyciu trój-III-rzęd.-butoksywanadyli i kompleksu dwuchlorku etyloglinu z akrylonitrylem, to wydajność otrzymanego kopolimeru wynosi maksimum przy stosunku V/Al $1/20$ — $1/5$ gramoatomu/gramoatom i im mniejszy jest stosunek V/Al, to tym większy jest stopień polimeryzacji kopolimeru. Natomiast skład i struktura kopolimeru nie ulega zmianie nawet przy zmianie stosunku V/Al.

Całkowita ilość obu stosowanych składników A i B może być dobrana wedle uznania, jednakże całkowita ilość atomów metali w obu składnikach A i B na 1 mol całkowitej ilości dodawanych monomerów mieści się zazwyczaj w granicach od $1/10^4$ do $1/2$ gramoatomu, korzystnie od $1/10^4$ do $1/10$ gramoatomu.

Reakcję kopolimeryzacji można w zasadzie prowadzić jako polimeryzację blokową bez użycia rozpuszczalnika, lecz również i w rozpuszczalniku, który nie powstrzymuje reakcji kopolimeryzacji.

Jako tego rodzaju rozpuszczalniki można wymienić węglowodory aromatyczne, węglowodory alicykliczne, węglowodory alifatyczne, chlorowce-węglowodory i chlorowcowęgiel, na przykład czterochloroetylen, czterochlorek węgla, propan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan, ligroina, eter naftowy i inne mieszane rozpuszczalniki naftowe, cykloheksan, benzen, toluen, ksylen, dwuchlorometan, dwuchloroetan, trójbromoetan, chlorek butylu, chloroform, chlorobenzen, dwuchlorobenzen oraz dwusiarczki węgla i ich mieszaniny.

Stosunek stosowanego rozpuszczalnika do monomeru można dobrać według uznania.

Temperatura polimeryzacji mieści się w granicach -100°C — $+100^{\circ}\text{C}$, korzystnie -78°C — $+50^{\circ}\text{C}$.

Reakcję kopolimeryzacji prowadzi się pod ciśnieniem od określonego prężnością par mieszaniny reakcyjnej do 50 atm i w atmosferze gazu obojętnego, na przykład azotu.

Po zakończeniu reakcji polimeryzacji dalszą obróbkę przeprowadza się konwencjonalnymi metodami w celu oczyszczenia i wyodrębnienia kopolimeru. Metody te obejmują wytrącanie alkoholem, przemywanie alkoholem, przemywanie alkoholowym roztworem kwasu solnego, wodnym roztworem kwasu solnego itp. Ponadto można stosować sposób obróbki kopolimeru otrzymywanego w obecności katalizatora zawierającego kwas Lewisa. Dodatkowo można stosować sposób oddzielenia i odzyskania składnika katalitycznego przez dodanie związku zdolnego do tworzenia kompleksu ze składnikiem katalitycznym.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku posiadają różne własności zależnie od kombinacji monomerów, rodzaju, składu i ilości katalizatora, stosunku dodawanych monomerów oraz innych warunków polimeryzacji. Oczywiście, struk-

tura kopolimeru przemienneego nie ulega przy tym zmianie.

Skład, mikrostruktura i sposób uporządkowania członów obu monomerów w otrzymanym kopolimerze stwierdzona jest na podstawie rozpuszczalności, widma MRJ (magnetycznego rezonansu jądrowego), widma IR (w podczerwieni), analizy elementarnej, analizy składu kopolimeru otrzymanego przy różnych stosunkach dodawanych monomerów, na podstawie wykresu krzywej zależności wydłużenia od naprężenia itp. Odnosnie tych produktów podaje się wyjaśnienia na przykładzie kopolimeru butadien/akrylonitrylu.

W celu lepszego zrozumienia istoty wynalazku podano wykresy, które przedstawiają:

Wykres 1: widmo absorpcji w podczerwieni kopolimeru butadien/akrylonitrylu otrzymanego w dalej podanym przykładzie I, oraz

Wykres 2: widmo magnetycznego rezonansu jądrowego tego samego kopolimeru ujętego w wykresie 1.

Otrzymany zgodnie z wynalazkiem kopolimer butadien/akrylonitrylu jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie, tetrahydrofuranie, acetonitrylu, benzonitrylu, akrylonitrylu, metyloetyloketonie, chloroformie, nitrometanem, dioksanem, acetonie, dwumetylosulfoksydym, anilinie, nitropropanem, nitrobenzenem, octanem etylu, trójdychloroetanem i trójdychloroetylenem, nie rozpuszcza się natomiast w heksanie, benzenie i toluenie.

Wynika stąd, że powyższy kopolimer różni się znacznie od poliakrylonitrylu nierozpuszczalnego w acetonitrylu, tetrahydrofuranie, chloroformie, dioksanem i acetonie, oraz od polibutadienu nierozpuszczalnego w dioksanem, acetonie i akrylonitrylu, rozpuszczalnego zaś w toluenie. Ponadto można stwierdzić, że kopolimer ten nie zawiera homopolimeru oraz, że posiada strukturę całkowicie różną od każdego z homopolimerów.

Widmo IR kopolimer butadien/akrylonitrylu otrzymany według wynalazku rozpuszczono w tetrahydrofuranie, z otrzymanego roztworu wytworzono błonę kopolimeru na płycie z soli kamiennej, a następnie dokonano pomiaru widma IR tejże błony kopolimeru. Zaobserwowano wyraźnie charakterystyczne pasmo absorpcji grupy nitrylowej w członach akrylonitrylu oraz charakterystyczne pasmo absorpcji wiązania trans-1,4 w członach butadienu, odpowiednio przy częstotliwości 2240 cm^{-1} i 970 cm^{-1} , przy czym charakterystyczne pasmo absorpcji wiązania 1,2 w członach butadienu było bardzo wąskie i ledwo zauważalne jako garbek na pasmie absorpcji charakterystycznym dla wiązania trans-1,4, zaś charakterystycznego pasma absorpcji wiązania cis-1,4 w ogóle nie zaobserwowano. Ponadto, gdy dokonano analizy mikrostruktury członów butadienu w kopolimerze metodą opisaną przez Morero i inni, Chim. & Ind. 1959, t. 4, s. 758, stwierdzono 98% wiązań trans-1,4, 2% wiązań 1,2, a wiązań cis-1,4 prawie 0%. Kopolimery otrzymywane w różnych warunkach polimeryzacji dawały zawsze takie same widmo IR.

Sposób według wynalazku daje zawsze kopolimer butadien/akrylonitrylu zawierający butadien w ponad 95% w położeniu trans-1,4.

Stosunek zawartości członów obu monomerów w kopolimerze można również oznaczyć na podstawie widma IR. Na przykład jeśli wybierze się charakterystyczne pasma absorpcji członów akrylonitrylu i butadienu, odpowiednio przy 2240 cm^{-1} i 970 cm^{-1} i zmierzy stosunek wielkości absorpcji tych pasm, to jednak skład kopolimeru jest stały, wielkość tych absorpcji jest także stała, co oznacza, że stosunek ten określa skład kopolimeru. Tą metodą stwierdzono, że kopolimery otrzymane według wynalazku posiadają zawsze ten sam skład. Stwierdzono na podstawie analizy elementarnej oraz widma MRJ, że stosunek zawartości molowej członów obu monomerów wynosi zasadniczo 1:1.

Widmo MRJ. Szereg różnych kopolimerów akrylonitrylu/butadien otrzymanych zgodnie z wynalazkiem rozpuszczono w dwuterochloroformie i dokonano pomiarów widma MRJ przy 60 Mc/sek. otrzymując zawsze takie same widmo dla wszystkich kopolimerów. W każdym z widm MRJ obserwowano chemiczne przesunięcie każdego protonu odpowiadającego członom butadienu i akrylonitrylu. Co więcej, stwierdzono, że owe chemiczne przesunięcia były całkowicie różne od chemicznych przesunięć charakterystycznych dla polibutadienu, poliakrylonitrylu oraz bloków butadienu.

Wymaga to bardziej szczegółowego omówienia. Chem.H.Y. opublikował w Anal. Chem. 1962, t. 34, s. 1134 odnośnie chemicznych przesunięć w polibutadienie, że dla protonu metinowego $\tau = 4,69$, a dla protonu metylenowego $\tau = 8,02$. Ponadto Yamadera R. i inni ogłosili w J. Polymer Sci. A-1, 1967, t. 5, s. 1059, odnośnie przesunięcia chemicznego w akrylonitrylu, że dla protonu metinowego $\tau = 7,0$, a dla protonu metylenowego $\tau = 8,1$. Natomiast, jeśli chodzi o chemiczne przesunięcia w otrzymanym zgodnie z wynalazkiem kopolimerze butadien/akrylonitrylu, to zaobserwowane chemiczne przesunięcia odpowiadające członom butadienu wynosiły odpowiednio $\tau = 4,4$ i $\tau = 7,70$, a chemiczne przesunięcia odpowiadające członom akrylonitrylu wynosiły $\tau = \text{ok. } 7,35$ i $\tau = 8,27$, natomiast innych chemicznych przesunięć nie zauważono. Z drugiej strony oznaczono widmo MRJ kopolimeru otrzymanego przez polimeryzację emulsyjną przy użyciu konwencjonalnego inicjatora wolnorodnikowego.

Gdy porównano oba widma okazało się, że widmo MRJ kopolimeru według wynalazku było bardziej proste. Z faktu tego można wnioskować, że struktura kopolimeru według wynalazku jest bardziej regularna a w widmie MRJ kopolimeru, otrzymanego przez kopolimeryzację emulsyjną, oprócz chemicznych przesunięć obserwowanych w kopolimerze według wynalazku, zauważono chemiczne przesunięcia odpowiadające wiązaniu blokowemu. Tak na przykład proton metinowy członu butadienu obserwowano jako garb przy $\tau = 4,6$ a proton metylenowy członu butadienu występował jako dodatkowy pik przy $\tau = 7,87$. Owe piki dodatkowe były większe w kopolimerze statystycznym zawierającym 60% molowych członów butadienu, przy czym pik dla $\tau = 7,87$ był większy aniżeli pik dla $\tau = 7,70$. Stwierdzono stąd, że chemiczne przesunięcia dla $\tau = 4,6$ i $7,87$ odpowiadają wiązaniom blokowym członów butadienu.

Fakt ten wskazuje, że w kopolimerze otrzymanym według wynalazku człony monomerów są połączone w przeważającej mierze na przemian.

Stosunek zawartości członów obu monomerów w kopolimerze można obliczyć ze stosunku powierzchni pasm rezonansu poszczególnych protonów w widmie MRJ. Ze sposób ten jest prawidłowy stwierdzono na podstawie widma kopolimeru o dobrze znanym składzie. Tak na przykład skład kopolimeru można obliczyć ze stosunku wartości całkowitej pasma odpowiadającego protonowi metinowemu w członie butadienu do wartości całkowitej pasma protonu metinowego w członie akrylonitrylu jak również protonu metylenowego w członach akrylonitrylu i butadienu. Gdy w ten sposób poddano analizie kopolimer według wynalazku, stwierdzono, że nawet przy zmianie stosunku dodawanych monomerów skład otrzymywanych kopolimerów jest zawsze niezmienny, a stosunek molarowy zawartości członów obu monomerów wynosi 1:1.

Analiza elementarna. Z metod kopolimeryzacji sprzężonego dienu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego znana była dotąd metoda z zastosowaniem inicjatora wolnorodnikowego oraz metoda z zastosowaniem katalizatora polimeryzacji jonowej. W tej pierwszej skład kopolimeru jest określony rachunkiem prawdopodobieństwa ograniczonym przez stosunek dodawanych monomerów stosunek reaktywności monomerów itp. Stąd przy tej samej kombinacji monomerów, skład kopolimeru na ogół zmienia się znacznie przy zmianie stosunku dodawanych monomerów. W drugiej metodzie wiadomo jest powszechnie, że jeden z monomerów polimeryzuje przede wszystkim tak, że nie można osiągnąć wyrównania składu. Tak więc odróżnienia zgodnej z wynalazkiem kopolimeryzacji przemiennej od tamtych kopolimeryzacji można dokonać obserwując zmianę składu polimeru w zależności od zmiany stosunku dodawanych monomerów lub przez porównanie składu teoretycznego i uzyskanego kopolimeru z reakcji kopolimeryzacji wolnorodnikowej.

Skład kopolimeru można oznaczyć na podstawie jego analizy elementarnej. Tą metodą stwierdzono, że między składem kopolimeru otrzymanego zgodnie z wynalazkiem a teoretycznym składem kopolimeru wolnorodnikowego nie ma żadnej korelacji, a skład jego jest zawsze zasadniczo stały. Ponadto stwierdzono, że skład jego wyraża się zawsze w przeważającej mierze stosunkiem 1:1 i otrzymany kopolimer posiada konfigurację przemianą.

Piroliza. Metoda ilościowego oznaczania monomerów wydzielanych podczas pirolizy za pomocą chromatografii gazowej.

Otrzymany zgodnie z wynalazkiem kopolimer butadien/akrylonitryl, poddano pirolizie w 500°C i oznaczono stosunek monomeru butadienu do monomeru akrylonitrylu porównując go z wartością dla kopolimeru statystycznego. W wyniku otrzymano, że pierwszy, tj. kopolimer otrzymany zgodnie z wynalazkiem zawierał ok. 28% monomeru akrylonitrylu, podczas gdy drugi, tj. kopolimer wolnorodnikowy zawierał go ok. 60%. Tak więc

ilość wydzielonego monomeru akrylonitrylu z kopolimeru zgodnego z wynalazkiem jest bardzo mała w porównaniu z kopolimerem wolnorodnikowym. Fakt ten potwierdza, że kopolimer według wynalazku posiada konfigurację przemianą.

Krzywa zależności wydłużenia od naprężenia. Fakt, że otrzymany zgodnie z wynalazkiem kopolimer butadien/akrylonitryl posiada konfigurację stereoregularną i ulega orientacji i krystalizacji podczas rozciągania, można wykazać przez wyznaczenie krzywej zależności wydłużenia od naprężenia niewulkanizowanej próbki tegoż polimeru. Gdy wydłużenie jest małe, to stosunek naprężenia do wydłużenia jest też mały, natomiast gdy wydłużenie jest duże, to i stosunek naprężenia do wydłużenia jest duży tak, że w efekcie obserwuje się wzrost stromości krzywej. Z tego można wyciągnąć wniosek, że gwałtowny wzrost wytrzymałości jest wywołany krystalizacją orientacyjną podczas rozciągania. Tego rodzaju krystalizacji orientacyjnej nie obserwowano nigdy u znanych kopolimerów statystycznych. Zjawisko to stanowi wyróżniającą się cechę nowego przemianego kopolimeru zastrzeżonego wynalazkiem. Ponadto zjawisko to potwierdza, że kopolimer ten posiada nadzwyczaj regularną konfigurację przemianą.

Inne charakterystyki. O konfiguracji kopolimeru można wnioskować na podstawie jego wyglądu itp. cech. Tak na przykład zgodny z wynalazkiem kopolimer butadien/akrylonitryl jest białym kauczukowym elastomerem o członach butadienu będących w 98% w położeniu trans-1,4.

W ogólności, polibutadien o tak wysokiej mikrostrukturze trans ma w temperaturze pokojowej postać żywicy lub proszku, jak również i poliakrylonitryl jest również w postaci żywicy lub proszku o temperaturze pokojowej. Z tego widoczne jest, że konfiguracja kopolimeru według wynalazku jest w znacznym stopniu różna od homopolimerów.

Szereg różnych kopolimerów otrzymanych zgodnie z wynalazkiem sprawdzono przy pomocy wyżej opisanych metod analitycznych i w rezultacie stwierdzono, że kopolimer sprzężony dienu/sprzężony polarny monomer winylowy jest kopolimerem przemianym, w którym człony sprzężonego dienu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego połączone są w przeważającej mierze na przemian. Ponadto stwierdzono, że człony sprzężonego dienu związane są w dużym stopniu w położeniu trans-1,4.

Stwierdzono, że kopolimer butadien/akrylonitryl jest kopolimerem przemianym, w którym człony butadienu i akrylonitrylu powiązane są głównie na przemian, a ponadto człony butadienu są połączone w ponad 95% w położeniu trans-1,4, a kopolimer podlega krystalizacji orientacyjnej podczas rozciągania.

Stwierdzono, że kopolimer butadienu-1,3 i sprzężonego polarnego monomeru winylowego wybranego z grupy obejmującej metakrylan metylu, akrylan metylu, metakrylan etylu, akrylan etylu i metakrylonitryl jest kopolimerem przemianym, w którym człony butadienu są związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, a człony buta-

dieniu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego są połączone głównie na przemian.

Dalej stwierdzono, że kopolimer pentadienu-1,3 i sprzężonego polarnego monomeru winylowego wybranego z grupy obejmującej akrylonitryl i akrylan metylu jest kopolimerem przemianym, w którym człony pentadienu są w wysokim stopniu związane w położeniu trans-1,4 oraz, że człony pentadienu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego są połączone głównie na przemian.

Stwierdzono, że kopolimer izoprenu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego wybranego z grupy obejmującej akrylonitryl i metakrylan metylu, jest kopolimerem przemianym, w którym człony izoprenu są w wysokim stopniu związane w położeniu trans-1,4 oraz że człony izoprenu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego są połączone głównie na przemian.

Jak wspomniano wyżej, kopolimery otrzymane zgodnie z wynalazkiem są kopolimerami przemianymi różnymi od kopolimerów statystycznych i blokowych otrzymywanych konwencjonalną metodą polimeryzacji emulsyjnej przy użyciu znanych inicjatorów wolnorodnikowych.

Jednym z aspektów wynalazku jest zastrzeżenie sposobu wytwarzania tego rodzaju kopolimerów przemianych. Owe kopolimery przemienne posiadają wyróżniające się cechy, których nie obserwano nigdy w kopolimerach statystycznych i blokowych. Dla przykładu, własności kopolimeru butadien/akrylonitryl zostaną objaśnione szczegółowo poniżej.

Kopolimer przemienny posiada w stanie niezwulkanizowanym niższą temperaturę zeszklenia niż konwencjonalny kopolimer emulsyjny o takiej samej zawartości członków butadienu.

Mieszanki przygotowywane były według poniższej recepty, a następnie wulkanizowane w 145°C w ciągu 60 minut.

Kopolimer	100 części
Sadza	45 „
Tlenek cynku	5 „
Kwas stearynowy	1 „
Antyutleniacz	1 „
Przyspieszacz	1 „
Siarka	1,5 „

Następnie oznaczono własności fizyczne wulkanizatów kopolimeru statystycznego i kopolimeru przemianego otrzymanego według wynalazku. Wyniki podano w tabeli 1.

Na podstawie powyższych wyników widoczne jest, że kopolimer przemienny posiada wyróżniające się własności, których nigdy nie posiadał kopolimer statystyczny. Mianowicie twardość i moduł są małe, zaś wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie bardzo duże. Ponadto wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie po spęcznieniu są nadzwyczaj wysokie. Tak więc przez uregulowanie konfiguracji osiągnięto niespodziewaną poprawę własności fizycznych. W tym przypadku uległa polepszeniu olejoodporność oraz własności gumy.

W szczególności duża jest odbojność tak pożądana dla gumy, dochodząca na przykład do 160%

Tabela 1

	Kopolimer przemienny *)	Kopolimer statystyczny
a) Stan pierwotny		
Twardość (Japońska norma przemysłowa)	73	86
100% moduł, kG/cm ²	43	105
Wytrzymałość na rozciąganie, kG/cm ²	237	194
Wydłużenie, %	400	210
b) Olejoodporność **)		
Spęcznie, %	112	112
Wytrzymałość na rozciąganie, kG/cm ²	147	97
Wydłużenie, %	300	150

*) (η) = 1,8 w dwumetyloformamidzie w 30°C.

**) Olej = „B” (Japońska norma przemysłowa), temperatura pokojowa, 48 godz.

„B” = izooktan/toluen 70 : 30.

w 160° w porównaniu z kopolimerem statystycznym. Ponadto w surowym kauczuku obserwuje się zjawisko krystalizacji orientacyjnej, czego nigdy nie stwierdzono u kopolimeru statystycznego. Dalej stwierdzono znaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie oraz wzrost wydłużenia jak to opisano wyżej.

Zgodnie z wynalazkiem kopolimery przemienne posiadają własności, które nie mogą uchodzić za własności kopolimeru statystycznego, jasne jest więc, że powyższe kopolimery przemienne stanowią nowość.

Istnieje wiele zastosowań, w których te własności mogą być wykorzystane i wiele z nich można ulepszyć dzięki tym własnościom kopolimeru przemianego, których nie posiadają konwencjonalne kopolimery statystyczne i blokowe.

Kopolimery przemienne można stosować w postaci pierwotnej, jak też można je przekształcać w materiały o strukturze trójwymiarowej przy pomocy środka sieciującego. Mają one szerokie zastosowania, na przykład jako różnego rodzaju tworzywa sztuczne, jako składnik mieszanek gumowych, jako kleje, włókna, folie, masy izolacyjne, lateksy, lakiery, środki do powlekania itp.

Poniższe przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek lecz go nie ograniczają.

Przykład I. Ampułkę szklaną wysuszono, ewakuowano powietrze i wypełniono oczyszczonym azotem. Do ampułki wiano najpierw w temperaturze pokojowej 9 ml oczyszczonego i osuszonego czterochloroetyleny jako rozpuszczalnika, a następnie 4,2 ml akrylonitrylu w warunkach uniemożliwiających dostępu powietrza i wilgoci. Ampułkę ochłodzono do -78°C w mieszaninie suchego lodu z metanolem i wprowadzono do niej 5,0 ml skroplonego butadienu i mieszaną zawartość wstrząsając ampułką.

W innym naczyniu reakcyjnym roztwór dwuchlorku etyloglinu w toluenie o stężeniu 2 mole/litr mieszało w temperaturze pokojowej z akrylonitrylem w równoważnej ilości molowej w stosunku do dwuchlorku etyloglinu i otrzymaną mieszaninę poddano dojrzewaniu w ciągu 15 minut w celu otrzymania związku kompleksowego dwuchlorku etyloglinu z akrylonitrylem. Z chwilą dodania akrylonitrylu do dwuchlorku etyloglinu zachodzi reakcja egzotermiczna, podczas której, jak wiadomo, po zmieszaniu obu składników powstaje związek kompleksowy, w którym grupy nitrylowe akrylonitrylu są skoordynowane wokół atomu glinu w dwuchlorku etyloglinu.

Do wyżej wymienionej ampułki dodano otrzymany związek kompleksowy dwuchlorku etyloglinu z akrylonitrylem w ilości 2,5% molowego w stosunku do ogólnej ilości moli monomerów, po czym otrzymaną mieszaninę miesza się. Następnie dodano do niej trójkchloru wanadylu w ilości 0,05% molowego w stosunku do ogólnej ilości monomerów. Mieszaninę mieszało przez wytrząsanie ampułki, po czym ampułkę zatopiono. Po pozostawieniu ampułki w wodzie z lodem w ciągu 24 godzin, mieszaninę polimerizacyjną wylano z ampułki do dużej ilości metanolu, zawierającego niewielką ilość β -N-fenylonaftyloaminy, powodując zatrzymanie reakcji kopolimeryzacji i wytrącenie kopolimeru. Po oczyszczeniu i wysuszeniu otrzymano 3,94 g kopolimeru.

Otrzymany kopolimer był elastyczny i podobny do kauczuku oraz rozpuszczał się całkowicie w dwumetyloformamidzie, chloroformie, tetrahydrofuranie, acetonitrylu i nitrobenzenie. Liczba lepkościowa kopolimeru w dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C wynosiła 2,32. Kopolimer rozpuszczono w dwuterochloroformie, a roztwór użyto do pomiaru widma MRJ przy 60 megacyklach.

Dla kontroli dokonano w tych samych warunkach pomiaru widma MRJ konwencjonalnego kopolimeru statystycznego o znanej zawartości akrylonitrylu. W wyniku uzyskano potwierdzenie, że skład kopolimeru można oznaczyć ze stosunku powierzchni widma MRJ odpowiadającego metinowemu protonowi w członie butadienu do powierzchni widma MRJ odpowiadającej metinowemu protonowi w członie akrylonitrylu oraz protonowi metylenowemu w członie akrylonitrylu i członie butadienu. Tą drogą zidentyfikowano skład otrzymanego kopolimeru.

W wyniku stwierdzono, że zawartość członów akrylonitrylu wynosiła 50,8% molowego. To znaczy, że otrzymany kopolimer składał się z takiej samej ilości moli członów butadienu co członów akrylonitrylu, tj., że jego skład wyrażał się stosunkiem 1:1. Następnie stwierdzono metodą porównania chemicznych przesunięć, że kopolimer nie zawiera ani homopolimeru ani polimeru blokowego, oraz że wykazuje dobre własności stereospecyficzne z uwagi na prostotę i ostrość widma MRJ. Wspomniane wyżej fakty stwierdzone na podstawie widma MRJ wskazują, że kopolimer ten jest kopolimerem przemianowym posiadającym dobre własności stereospecyficzne.

Na płytce z soli kamiennej wytworzono błonkę kopolimeru i dokonano pomiaru jego widma IR. Zaobserwowano wyraźnie pasma absorpcji grupy nitrylowej w członie akrylonitrylu oraz wiązania trans-1,4 w członie butadienu odpowiednio przy 2240 cm^{-1} i 970 cm^{-1} . Charakterystyczne pasmo wiązania 1,2 w członie butadienu było znikome, zaś wiązania cis-1,4 zasadniczo nie zauważono. Parametry mikrostruktury, oznaczone metodą Morero, wynosiły 98% wiązania trans-1,4 2% wiązania 1,2 i ok. 0% wiązania cis-1,4.

Jak opisano wyżej, otrzymany kopolimer był kopolimerem o wysokim ciężarze cząsteczkowym o elastyczności kauczuku niezawierającym zasadniczo części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie, w którym zasadniczo wszystkie człony butadienu były związane w położeniu trans-1,4, natomiast człony butadienu i człony akrylonitrylu były połączone na przemian.

Zgodnie z analizą elementarną zawartość węgla wynosiła 77,41%, wodoru 8,46% i azotu 12,73%. Teoretyczne wartości dla kopolimeru zawierającego taką samą ilość moli butadienu i akrylonitrylu wynoszą: węgla 78,45%, wodoru 8,47% i azotu 13,0%, tak więc wartości oznaczone są zgodnie z wartościami teoretycznymi.

Przykład II. W ten sam sposób jak opisano w przykładzie I, ampułkę ochłodzono do -78°C w atmosferze azotu i do ampułki wprowadzono kolejno 110 ml toluenu, 5 ml akrylonitrylu, 10 ml butadienu oraz 1,8% molowego dwuchlorku etyloglinu i 0,036% molowego trójkchloru wanadylu w stosunku do ogólnej ilości monomerów. Ampułkę pozostawiono w ciągu 1 godziny w temperaturze 0°C , po czym kopolimeryzację przerwano, uzyskując 1,6 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Widma IR oraz MRJ kopolimeru o elastyczności kauczuku była całkowicie zgodna z kopolimerem otrzymanym w przykładzie I, a więc kopolimer ten był kopolimerem przemianowym. Zawartość członów akrylonitrylu obliczona z powierzchni widma MRJ wynosiła 50,7%.

Przykład III. W ten sam sposób, jak to opisano w przykładzie II, wprowadzono kolejno do ampułki 20 ml toluenu, 250 milimoli akrylonitrylu, 25 milimoli butadienu, 1,25 milimola związku kompleksowego dwuchlorku etyloglinu z akrylonitrylem oraz 0,0625 milimola trój-III-rzęd.-butoksywanadylu. Ampułkę zatopiono i pozostawiono w ciągu 24 godzin w temperaturze 0°C , uzyskując 1 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Widma IR i MRJ kopolimeru o elastyczności kauczuku wykazały, że jest to taki sam kopolimer przemianowy jak opisany w przykładzie I.

Przykład IV. W ten sam sposób jak opisano w przykładzie III wprowadzono kolejno do ampułki 20 ml toluenu, 250 milimoli akrylonitrylu, 50 milimoli butadienu, 2,5 milimola kompleksu dwuchlorku etyloglinu z akrylonitrylem oraz 0,125 milimola trój-III-rzęd.-butoksywanadylu. Ampułkę zatopiono i pozostawiono w ciągu 24 godzin w temperaturze 0°C , otrzymując 2,3 g elastycznego, kauczukowatego kopolimeru. Widma IR i MRJ kopolimeru wykazały, że jest to taki kopolimer przemianowy jak opisany w przykładzie I.

Przykład V. Tok postępowania w tym przykładzie przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie IV z tym wyjątkiem, że użyto 10 ml toluenu i 50 milimoli akrylonitrylu uzyskując elastyczny, kauczukowaty kopolimer z wydajnością 62%. Widma IR i MRJ otrzymanego elastycznego, kauczukowatego kopolimeru wykazały, że jest to taki sam kopolimer przemieniny jak opisany w przykładzie I.

Przykład VI. 20 ml toluenu, 40 milimoli akrylonitrylu, 250 milimoli butadienu, 1,25 milimola kompleksu dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem oraz 0,0625 milimola trój-III-rzęd.-butoksywanadyliu traktowano w ten sam sposób jak opisano w przykładzie IV, uzyskując 1,1 g elastycznego, kauczukowatego kopolimeru wykazały, że jest to taki sam kopolimer przemieniny jak opisany w przykładzie I.

Przykłady VII—XIII. W ten sam sposób jak to opisano w przykładzie V, wprowadzono do ampulki 9 ml toluenu, 4,2 ml akrylonitrylu, 5 ml butadienu i 2,5% molowego kompleksu dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem w przeliczeniu na całkowitą ilość monomerów. Następnie dodano do tego trój-III-rzęd.-butoksywanadyliu w ilości obliczonej ze stosunku V/Al, jak to podano w tabeli 2. Ampułkę zatopiono i utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin. Wydajność, liczbę lepkościową i zawartość części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie otrzymanych kopolimerów wykazały, że wszystkie z nich były takimi samymi kopolimerami jak opisany w przykładzie I. Kopolimery były elastyczne o wyglądzie podobnym do kauczuku.

Tabela 2

Przykład	V/Al g-atom g-atom	Wydajność %	Liczba lepkościowa	Zawartość części nie- rozpuszczalnej w dwumetyloforma- midzie, %
7	1/1	19	0,81	13
8	1/3	52		
9	1/20	65		
10	1/50	62	1,12	33
11	1/80	60		
12	1/1000	34		
13	1/10.000	24	1,14	88
Porównawczy przykład I	0	5	1,03	88

Przykład XIV. Tok postępowania był taki sam jak opisano w przykładzie X, z wyjątkiem, że użyto zamiast trój-III-rzęd.-butoksywanadyliu chlorek dwu-III-rzęd. butoksywanadyliu oraz 10 ml butadienu, uzyskując 4,2 g elastycznego, kauczukowatego kopolimeru o liczbie lepkościowej 1,07. Widma IR i MRJ otrzymanego elastycznego, kauczukowatego kopolimeru wykazały, że był to taki

sam kopolimer przemieniny jak opisany w przykładzie I. Zawartość części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie wynosiła 30%.

Przykład XV. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie XIV, z wyjątkiem, że zamiast chloru dwu-III-rzęd.-butoksywanadyliu użyto dwuchloru III-rzęd.-butoksywanadyliu, uzyskując 3,2 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Widma IR i MRJ otrzymanego kopolimeru wykazały, że był to taki sam kopolimer przemieniny jak opisany w przykładzie I. Liczba lepkościowa wynosiła 1,31, zaś część nierozpuszczalna w dwumetyloformamidzie 5%.

Przykład XVI. Tok postępowania zachowano taki sam jak opisano w przykładzie XV, z wyjątkiem, że zamiast dwuchloru III-rzęd.-butoksywanadyliu użyto trójchlorek wanadyliu, uzyskując 2,5 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemieniny jak opisany w przykładzie I. Liczba lepkościowa wynosiła 1,40, przy czym nie zawierał on zasadniczo części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie.

Przykład XVII. Tok postępowania taki sam jak opisano w przykładzie XVI z wyjątkiem, że zamiast trójchlorek wanadyliu użyto trójetoksywanadyliu, uzyskując 2,4 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemieniny jak opisany w przykładzie I.

Przykład XVIII. Tok postępowania zachowano taki sam jak opisano w przykładzie XVII z wyjątkiem, że zamiast trójetoksywanadyliu zastosowano czterochlorek wanadu uzyskując 1,8 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemieniny jak opisany w przykładzie I.

Przykład XIX. Tok postępowania zachowano taki sam jak w przykładzie XVIII z wyjątkiem, że zamiast czterochloru wanadu użyto dwuacetyloacetonianu wanadyliu, uzyskując 3,0 g kopolimeru o elastyczności kauczuku, który posiadał liczbę lepkościową 1,56 i rozpuszczał się całkowicie w dwumetyloformamidzie w temperaturze pokojowej. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemieniny jak opisany w przykładzie I.

Przykład XX. Tok postępowania zachowano taki sam jak opisano w przykładzie XIX z wyjątkiem, że zamiast dwuacetyloacetonianu wanadyliu użyto trójacetyloacetonian wanadu, uzyskując 2,8 g kopolimeru o elastyczności kauczuku, który posiadał liczbę lepkościową 1,58 i zawierał 5% części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemieniny jak opisany w przykładzie I.

Przykład XXI. Tok postępowania zachowano taki sam jak opisano w przykładzie X, z wyjątkiem, że zamiast toluenu zastosowano jako roz-

puszczalnik czterochloroetylen. Uzyskaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin, otrzymując stały elastyczny kopolimer z wydajnością 88%. Liczba lepkościowa wynosiła 0,91. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykłady XXII—XXIX. Tok postępowania w tych przykładach przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie XXI, z wyjątkiem z tą różnicą, że związek wanadyli użyto w ilości 0,125% molowego w stosunku do całkowitej ilości monomerów oraz, że zmieniono rodzaj rozpuszczalnika jak to podano w tabeli 3, uzyskując wyniki podane w tejże tabeli 3. Wszystkie otrzymane kopolimery były elastyczne jak kauczuk, przy czym na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że były to takie same kopolimery przemienne jak opisany w przykładzie I.

Tabela 3

Przykład	Rozpuszczalnik	Wydajność %	Lepkość właściwa	Zawartość części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie, %
22	n-heksan	75	0,74	55
23	toluen	67	0,91	36
24	chlorobenzen	60		
25	o-dwuchlorobenzen	65		
26	dwuchloroetan	47		
27	dwuchlorometan	39		
28	czterochloroetylen	92	1,08	67
29	czterochlorek węgla	79		

Przykłady XXX—XXXIV. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie XIV z tą różnicą, że zmieniano kolejność monomerów i składników katalitycznych, uzyskano wyniki, które podano w tabeli 4. Wszystkie otrzymane kopolimery były elastyczne, podobne do kauczuku, przy czym na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że były one takimi samymi kopolimerami przemennymi jak opisany w przykładzie I.

W tabeli 4 oznaczono: T — toluen, AN — akrylonitryl, BD — butadien, Al — kompleks dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem, V — trój-III-rzęd.-butoksywanadyl.

Przykład XXXV. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie XXXI z wyjątkiem, że zamiast kompleksu dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem użyto

Tabela 4

Przykład	Kolejność dodawania	Wydajność g	Lepkość właściwa
30	T-AN-BD-Al-V	3,6	1,44
31	T-Al-AN-BD-V	3,9	1,43
32	T-Al-V-AN-BD	3,9	1,42
33	T-AN-BD-V-Al	3,7	1,42
34	T-V-AN-BD-Al	3,7	1,53

dwuchlorek etyloglinu, przy czym toluen, dwuchlorek etyloglinu i akrylonitryl dodawano w temperaturze 0°C, uzyskując kopolimer o elastyczności kauczuku z wydajnością 57%. Lepkość właściwa wynosiła 1,26. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład XXXVI. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie II z wyjątkiem, że zamiast trójchloru wanadyli użyto trój-III-rzęd.-butoksywanadyl, zachowując następującą kolejność dodawania: toluen, akrylonitryl, butadien, trój-III-rzęd.-butoksywanadyl i dwuchlorek etyloglinu. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 1 godziny, uzyskując 2,3 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład XXXVII. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie II z tą różnicą, że przyjęto następującą kolejność dodawania: toluen, akrylonitryl, trójchloru wanadyli, dwuchlorek etyloglinu i butadien. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 1 godziny uzyskując 1,4 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład XXXVIII. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie XXXVII, z tą różnicą, że kolejność dodawania związku glinu i związku wanadu była odwrotna. Otrzymano mieszaninę i utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 1 godziny, uzyskując 1,6 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład XXXIX. Tok postępowania przebiegał w ten sam sposób jak opisano w przykładzie XX, z wyjątkiem, że zamiast trójacetyloacetonianu wanadu użyto czterobutoksytytan, uzyskując 1,4 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Liczba lepkościowa wynosiła 1,48. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład XL. Tok postępowania przyjęto

taki sam jak opisany w przykładzie XXXIX, z wyjątkiem, że zamiast czterobutoksytitanu użyto czterochlorek tytanu, uzyskując 1 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Liczba lepkościowa wynosiła 1,62. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład XLI. Tok postępowania przyjęto taki sam jak opisano w przykładzie XL, z wyjątkiem, że zamiast czterochloru tytanu użyto dwuacetyloacetonian oksytitanu, uzyskując 1,2 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer jest takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykłady XLII—XLIV. Spreparowano kilka różnych związków kompleksowych halogenków glinoorganicznych z akrylonitrylem w ten sam sposób jak to opisano w przykładzie I odnośnie przygotowania kompleksu dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem, a następnie przeprowadzono następujące doświadczenie.

Tok postępowania przyjęto taki sam jak opisano w przykładzie X z wyjątkiem, że zamiast kompleksu dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem, użyto kilka różnych kompleksów halogenków glinoorganicznych z akrylonitrylem oraz użyto 10 ml butadienu uzyskując wynik podany w tabeli 5. Wszystkie otrzymane kopolimery miały elastyczność kauczuku, przy czym na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że były to takie same kopolimery przemienne jak opisany w przykładzie I.

Tabela 5

Przykład	Kompleks związku glinoorganicznego z akrylonitrylem	Wydajność	Lepkość właściwa
42	Kompleks seskwichloru etyloglinu z akrylonitrylem	2,8	2,06
43	Kompleks seskwibromku etyloglinu z akrylonitrylem	3,8	1,64
44	Kompleks seskwibromku izobutyloglinu z akrylonitrylem	0,7	

Przykłady XLV—XLVI. Szereg różnych związków zasadowych poddano reakcji z dwuchlorkiem etyloglinu w ten sam sposób jak opisano w przykładzie I odnośnie otrzymywania kompleksu dwuchloru etyloglinu z akrylonitrylem w celu uzyskania różnych produktów reakcji, które zastosowano w następującym doświadczeniu.

W ten sam sposób jak to opisano w przykładzie II wprowadzono kolejno do ampulki 20 ml toluenu, 50 milimoli akrylonitrylu, 250 milimoli butadienu, 2,5 mola kompleksu dwuchloru etyloglinu ze związkiem zasadowym oraz 0,05 milimola trój-III-rzęd.-butoksywanadyli. Ampulkę zatopiono i utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin, uzyskując wynik podany w ta-

beli 6. Wszystkie otrzymane kopolimery wykazywały elastyczność podobną do kauczuku, przy czym stwierdzono na podstawie widm IR i MRJ, że były to takie same kopolimery przemienne jak opisany w przykładzie I.

Tabela 6

Przykład	Związek zasadowy wchodzący w skład kompleksu	Wydajność g	Lepkość właściwa	Część nierozpuszczalna w DMF, %
45	metakrylan metylu	3,0	0,79	69
46	metakrylonitryl	3,0	1,09	75
47	acetonieryl	2,6	1,88	85
48	benzoesan etylu	2,2		
49	akrylonitryl	3,2	1,16	68
50	tiofen	1,8	0,48	23
51	akrylan etylu	2,4		
52	dwumetyloanilina	1,5		0
53	benzonitryl	2,5		
54	fumaronitryl	1,9		
55	trójfenyloamina	3,0	0,50	35
56		4,4	0,93	70

Przykład LVII. Tok postępowania przyjęto taki sam jak opisano w przykładzie XXI, z tą różnicą, że polimeryzację przeprowadzono w temperaturze 40°C, uzyskując 3,1 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Lepkość właściwa wynosiła 1,04. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I.

Przykład LVIII. W toku postępowania zachowano te same warunki jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że zasadniczo nie użyto rozpuszczalnika, uzyskując 4,2 g kopolimeru butadienu/akrylonitryl nie zawierającego części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemennym jak opisany w przykładzie I. Liczba lepkościowa wynosiła 2,5.

Przykład LIX. Do ampulki wprowadzono w temperaturze -78°C, w atmosferze azotu 10,2 ml butadienu, 7,0 ml metakrylanu metylu, 17 ml dwusiarczku węgla, 9,9 milimola seskwichloru metyloglinu i 0,2 milimola trójkloru wanadyli. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 20°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 3,1 g kopolimeru o elastyczności kauczuku. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym kopolimerze o elastyczności podobnej do kauczuku człony butadienu były związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4 oraz że człony butadienu i człony metakrylanu metylu były połączone w przeważającej mierze przemennie. Liczba lepkościowa wynosiła 1,0.

Przykład LX. W toku postępowania zach-

wano te same warunki jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że użyto jako rozpuszczalnika dwusiarczku węgla, uzyskując 1,9 g kopolimeru butadien/akrylonitryl nie zawierającego części nierozpuszczalnej w dwumetyloformamidzie. Na podstawie widm IR i MRJ stwierdzono, że otrzymany kopolimer jest takim samym kopolimerem przemianowym jak opisany w przykładzie I.

Przykład LXI. Do ampulki wprowadzono w temperaturze -78°C 17 ml czterochlorku węgla, 5 ml akrylanu metylu i 12,8 ml butadienu. Następnie dodano do tego 11,1 milimola dwuchlorku etyloglinu i 0,22 milimola trójetoksywanadyli. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 2,0 g elastycznego kopolimeru o konsystencji stałej. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym stałym kopolimerze człony butadienu były związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4 oraz, że człony butadienu i człony akrylonitrylu były połączone w przeważającej mierze na przemian.

Przykład LXII. Do ampulki wprowadzono w temperaturze -78°C 9 ml czterochloroetyleny, 4,0 ml akrylonitrylu i 5,5 ml izoprenu. Następnie dodano do tego 2,5% molowego dwuchlorku metyloglinu i 0,05% molowego trójdchlorku wanadyli odpowiednio w stosunku do całkowitej ilości monomerów. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin, uzyskując biały stały kopolimer z wydajnością 33%. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym stałym kopolimerze człony izoprenu były związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4 oraz, że człony izoprenu i człony akrylonitrylu połączone były w przeważającej mierze na przemian. Liczba lepkościowa wynosiła 1,13.

Przykład LXIII. Do ampulki wprowadzono 9 ml czterochloroetyleny, 4,0 ml akrylonitrylu i 5,5 ml pentadienu-1,3. Następnie dodano do tego w temperaturze -78°C 2,5% molowego seskwibromku izobutyloglinu i 0,05% molowego dwuacetyloacetonianu wanadyli odpowiednio w stosunku do całkowitej ilości monomerów. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 20 godzin, uzyskując 1,5 g białego stałego kopolimeru. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym białym, stałym kopolimerze człony pentadienu były związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony pentadienu i człony akrylonitrylu były połączone w przeważającej mierze na przemian.

Przykład LXIV. Do ampulki wprowadzono 7 ml metakrylanu metylu i 5 ml izoprenu. Następnie dodano do tego w temperaturze -78°C 2,5% molowego dwuchlorku etyloglinu i 0,05 gramatomu V/1 mol monomeru naftenianu wanadyli odpowiednio w stosunku do ogólnej ilości monomerów. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 20°C w ciągu 20 godzin, uzyskując 2,8 g białego stałego kopolimeru. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej,

analizy elementarnej oraz widma MRJ stwierdzono, że w otrzymanym białym, stałym kopolimerze człony izoprenu były związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony izoprenu i człony metakrylanu metylu połączone były w przeważającej mierze na przemian.

Przykład LXV. Do ampulki wprowadzono 4,3 milimola trójdchlorku glinu. Ampulkę ochłodzono do temperatury -78°C i wprowadzono do niej kolejno 15 ml n-heksanu, 7 ml metakrylanu etylu, 8,8 ml butadienu, 0,17 milimola dwuoctanu wanadyli i 4,3 milimola dwuchlorku etyloglinu. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 25°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 3,7 g białego, elastycznego, stałego kopolimeru. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym białym, stałym kopolimerze człony butadienu są związane z wysokim stopniem w położeniu trans-1,4, zaś człony butadienu i człony metakrylanu etylu są połączone przeważnie na przemian.

Przykład LXVI. Do ampulki wprowadzono kolejno w temperaturze -78°C 5 ml metakrylanu metylu, 11,1 ml pentadienu-1,3, 8,2 milimola dwuchlorku etyloglinu i 0,16 milimola trójdpropoksywanadyli. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 25°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 2,3 g białego kopolimeru. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym białym kopolimerze człony pentadienu związane są w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony pentadienu i człony metakrylanu metylu połączone są przeważnie na przemian.

Przykład LXVII. Do ampulki wprowadzono 5,8 milimola trójdchlorku glinu i 3,5 ml akrylanu etylu. Następnie ampulkę ochłodzono do temperatury -78°C i dodano 4,1 ml butadienu, 5,0 milimoli chloru dwuetyloglinu i 0,1 milimola trójd-III-rzęd.-butoksywanadyli. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 25°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 1,3 g białego kopolimeru. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym białym kopolimerze człony butadienu związane były w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony butadienu i człony akrylanu etylu połączone były zasadniczo na przemian.

Przykład LXVIII. Do ampulki wprowadzono w temperaturze -78°C 4,5 ml akrylonitrylu i 5,0 ml butadienu. Następnie dodano do tego 1,25% molowego seskwichloru etyloglinu i 1,25% molowego dwuchloru etyloglinu odpowiednio w stosunku do ogólnej ilości monomerów oraz 0,05 milimola trójdchlorku wanadyli. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 2,8 g elastycznego stałego kopolimeru. Na podstawie widm IR i MRJ oraz analizy elementarnej stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemianowym jak opisany w przykładzie I. Liczba lepkościowa wynosiła 2,0.

Przykład LXIX. Do ampulki wprowadzono 4,0 milimola tróchlorku glinu i 1,3 milimola trójetylologlinu. Otrzymana mieszanina dojrzewała w ciągu 10 minut w temperaturze pokojowej, po czym dodano do niej 4,5 ml akrylonitrylu. Następnie dodano do tego w temperaturze -78°C 5,5 ml butadienu i 0,01 milimola tróchlorku wanadylu. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 3,3 g białego stałego kopolimeru. Na podstawie widm IR i MRJ oraz analizy elementarnej stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemianym jak opisany w przykładzie I.

Przykład LXX. W toku postępowania zachowano takie same warunki jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że nie użyto rozpuszczalnika oraz, że zamiast tróchlorku wanadylu użyto pięcioetoksyntantu uzyskując 3,5 g białego, elastycznego stałego kopolimeru. Na podstawie widm IR i MRJ oraz analizy elementarnej stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemianym jak opisany w przykładzie I.

Przykład LXXI. W toku postępowania zachowano takie same warunki jak opisano w przykładzie I, z wyjątkiem, że zamiast tróchlorku wanadylu użyto cztero-n-butoksytyrkonu, uzyskując 1,3 g elastycznego, stałego kopolimeru. Na podstawie widm IR i MRJ oraz analizy elementarnej stwierdzono, że otrzymany kopolimer był takim samym kopolimerem przemianym jak opisany w przykładzie I.

Przykład LXXII. Do ampulki wprowadzono kolejno w temperaturze -78°C 7 ml metakrylonitrylu, 12,9 ml butadienu, 12,5 milimola seskwichloru etylologlinu i 0,25 milimola dwuocianu wanadylu. Otrzymaną mieszaninę utrzymywano w temperaturze 25°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 2,5 g białego, stałego kopolimeru. Na podstawie widma IR, pirolitycznej chromatografii gazowej oraz analizy elementarnej stwierdzono, że w otrzymanym białym, stałym kopolimerze człony butadienu były w wysokim stopniu związane w położeniu trans-1,4, zaś człony butadienu i człony metakrylonitrylu połączone były zasadniczo na przemian.

Przykład LXXIII. Do szklanej ampulki wprowadzono w temperaturze -78°C akrylonitryl i izopren w stosunku molowym 3:1. Następnie dodano do tego dwuchloru etylologlinu w ilości 1,25% molowego w stosunku do ogólnej ilości monomerów w postaci 2 molowego roztworu w toluenie oraz dodatkowo tróchlorku wanadylu w ilości 0,025% molowego w stosunku do ogólnej ilości monomerów w formie roztworu w dwuchloroetanu. Ampulkę zatopiono i pozostawiono w ciągu 24 godzin w temperaturze 0°C . Produkt reakcji wiano do dużej ilości metanolu w celu wytrącenia utworzonego polimeru. Kopolimer oczyszczano przez rozpuszczenie go w tetrahydrofuranie, a następnie przelanie utworzonego roztworu do metanolu w celu wytrącenia kopolimeru. Następnie oczyszczony kopolimer wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując biały, stały kopolimer z wydajnością 16,3%.

Analiza elementarna wykazała, że zawartość azotu wynosiła 11,16%, która to wartość zgodna z teoretyczną zawartością azotu równą 11,56% w kopolimerze 1:1. Na podstawie widma IR i pirolitycznej chromatografii gazowej stwierdzono, że w kopolimerze człony izoprenu są związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony obu monomerów są połączone zasadniczo przemiannie. Liczba lepkościowa w temperaturze 30°C w dwumetyloformamidzie wynosiła 1,13.

Przykład LXXXIV. Czterochlorek tytanu wprowadzono do ampulki szklanej w ilości 1/2 całkowitej zawartości monomerów jako rozpuszczalnik. Następnie do ampulki dodano akrylonitryl i izopren w stosunku molowym 1:2, kompleks dwuchloru etylologlinu z akrylonitrylem (w skrócie $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{AN}$), który przygotowano uprzednio przez zmieszanie w temperaturze pokojowej równomolowej ilości dwuchloru etylologlinu i akrylonitrylu, w ilości 1,7% molowego w przeliczeniu na całkowitą zawartość monomerów, a wreszcie tróchloru wanadylu w ilości 0,039% molowego w stosunku do całkowitej ilości monomerów. Ampulkę zatopiono i utrzymywano w wodzie z lodem w ciągu 24 godzin. Produkt reakcji poddano dalszej obróbce, oczyszczono i wysuszono uzyskując żywicowaty, elastyczny, stały kopolimer z wydajnością 24,2%. Lepkość właściwa w temperaturze 30°C w dwumetyloformamidzie wynosiła 1,1.

Analiza elementarna wykazała, że zawartość azotu wynosiła 10,98%. Skład kopolimeru obliczony na podstawie tej wartości odpowiadał stosunkowo molowemu izoprenu do akrylonitrylu 52:48. W kopolimeryzacji rodnikowej przewidywany stosunek molowy wynosi 61:39, stąd polimer taki jest różny od kopolimeru z niniejszego przykładu. Na podstawie widma IR i pirolitycznej chromatografii gazowej stwierdzono, że w kopolimerze człony izoprenu są związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony obu monomerów są połączone zasadniczo na przemian.

Przykład LXXXV. W toku postępowania zachowano takie same warunki jak opisano w przykładzie LXXIII z wyjątkiem, że zamiast izoprenu użyto pentadien-1,3, uzyskując biały stały kopolimer z wydajnością 10%. Analiza elementarna wykazała, że w otrzymanym kopolimerze stosunek molowy pentadienu do akrylonitrylu wynosił 53:47. Na podstawie widma IR i pirolitycznej chromatografii gazowej stwierdzono, że w kopolimerze człony pentadienu są związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony obu monomerów są połączone zasadniczo na przemian.

Przykład LXXXVI. W toku postępowania zachowano takie same warunki jak opisano w przykładzie LXXV z tą różnicą, że stosunek dodanego pentadienu do akrylonitrylu wynosił 3:1, uzyskując biały, stały kopolimer z wydajnością 15%. Analiza elementarna wykazała, że otrzymany kopolimer posiadał skład, w którym stosunek molowy pentadienu do akrylonitrylu wynosił 53:47. Na podstawie widma IR oraz pirolitycznej chromatografii gazowej stwierdzono, że w kopolimerze człony pentadienu są związane w wysokim stop-

niu w położeniu trans-1,4, zaś człony obu monomerów są połączone zasadniczo na przemian.

Przykład LXXVII. Tok postępowania zachowano taki sam jak opisano w przykładzie LXIV, z tą różnicą, że zamiast izoprenu użyto odpowiednio butadien-1,3, a zamiast akrylonitrylu użyto metakrylan metylu, zaś polimeryzację przeprowadzono w temperaturze 25°C w ciągu 15 godzin, uzyskując kopolimer o elastyczności kauczuku z wydajnością 20%. Lepkość właściwa w toluenie w temperaturze 30°C wynosiła 0,86. Analiza elementarna wykazała, że otrzymany kopolimer zawierał 20,62% tlenu, 70,33% węgla i 9,39% wodoru. Wartości te są zgodne bardzo dobrze z teoretycznymi odpowiadającymi kopolimerowi 1:1, wynoszącymi 20,74% tlenu, 70,13% węgla, i 9,15% wodoru. Analiza elementarna wykazała więc, że kopolimer posiadał skład, w którym stosunek molowy butadienu do metakrylanu metylu wynosił 50,5:49,5. W kopolimeryzacji wolnorodnikowej spodziewany stosunek molowy butadienu do akrylonitrylu wynosi 67:33. Wynika stąd, że w niniejszym przykładzie utworzy się kopolimer 1:1 w reakcji polimeryzacji o całkowicie różnym mechanizmie. Na podstawie widma IR oraz pirolitycznej chromatografii gazowej stwierdzono, że w kopolimerze człony butadienu są związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4 a człony obu monomerów są połączone zasadniczo na przemian.

Przykład LXXVIII. Tok postępowania zachowano taki sam jak opisano w przykładzie LXXVII z wyjątkiem, że zamiast metakrylanu metylu użyto metakrylan etylu, uzyskując kopolimer o elastyczności kauczuku z wydajnością 25%. Lepkość właściwa w temperaturze 30°C w toluenie wynosiła 1,04. Analiza elementarna wykazała w otrzymanym kopolimerze stosunek molowy butadienu do metakrylanu etylu wynosił 55:45. Na podstawie widma IR oraz pirolitycznej chromatografii gazowej stwierdzono, że w kopolimerze człony butadienu są związane w wysokim stopniu w położeniu trans-1,4, zaś człony obu monomerów są połączone zasadniczo na przemian.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przemiennych kopolimerów sprzężonych dienów i sprzężonych polarnych monomerów winylowych, w których człony sprzężonego dienu i sprzężonego polarnego monomeru winylowego połączone są przemiennie, **znamienny** tym, że poddaje się kopolimeryzacji sprzężony dien o 4—10 atomach węgla ze sprzężonym polarnym monomerem winylowym, takim jak akrylonitryl, metakrylonitryl lub estry α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych, w temperaturze —78°C — 100°C, w stanie ciekłym i w obecności katalizatora otrzymanego ze składnika (A) stanowiącego co najmniej jeden związek metalu przejściowego IV i V grupy okresowego układu pierwiastków oraz ze składnika (B) stanowiącego związek zawierający glin, o ogólnym wzorze AlR_2X , $Al_2R_3X_3$ i $AlRX_2$, lub mieszaninę dwóch

lub kilku związków glinu, o ogólnych wzorach AlR_2X , $Al_2R_3X_3$, $AlRX_2$, AlR_3 i AlX_3 , w którym R oznacza rodnik węglowodorowy, taki jak alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy lub aryloalkilowy o 1—20 atomach węgla, a X oznacza rodnik chlorowcowy, taki jak rodnik F, Cl, Br i J, przy czym stosuje się składnik zawierający glin, w którym stosunek (d) ogólnej liczby rodników węglowodorowych do ogólnej liczby rodników chlorowcowych spełnia zależność $0 < d \leq 2,0$, natomiast R i X w związkach glinu wchodzących w skład składnika B są takie same lub różne.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że poddaje się kopolimeryzacji sprzężony dien o 4—10 atomach węgla ze sprzężonym polarnym monomerem winylowym, takim jak akrylonitryl, metakrylonitryl lub estry α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych w temperaturze —78°C — 100°C, w stanie ciekłym i w obecności katalizatora otrzymanego w obecności użyciego w kopolimeryzacji monomeru ze składnika (A) zawierającego co najmniej jeden związek metalu przejściowego grupy IV i V periodycznego układu pierwiastków oraz ze składnika (B): stanowiącego związek zawierający glin, o ogólnym wzorze AlR_2X , $Al_2R_3X_3$ i $AlRX_2$ lub mieszaninę dwóch lub kilku związków glinu, o ogólnych wzorach AlR_2X , $Al_2R_3X_3$, $AlRX_2$, AlR_3 i AlX_3 , w których R oznacza rodnik węglowodorowy, taki jak alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy i aryloalkilowy o 1—20 atomach węgla, a X oznacza rodnik chlorowcowy, taki jak rodnik F, Cl, Br i J, przy czym stosuje się składnik zawierający glin, w którym stosunek (d) ogólnej liczby rodników węglowodorowych do ogólnej liczby rodników chlorowcowych spełnia zależność $0 < d \leq 2,0$, natomiast R i X w związkach glinu wchodzących w skład składnika B są takie same lub różne, przy czym ilość metalu przejściowego w składniku A wynosi $1/10^4$ — 1 gramoatomu na 1 gramoatom glinu w składniku B a całkowita ilość metali w składnikach A i B wynosi $1/10^4$ gramoatomu na 1 gramocząsteczkę wprowadzanych monomerów.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że poddaje się kopolimeryzacji sprzężony dien o 4—10 atomach węgla ze sprzężonym polarnym monomerem winylowym, takim jak akrylonitryl, metakrylonitryl lub estry α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych, w temperaturze —78°C — 100°C, w stanie ciekłym i w obecności katalizatora otrzymanego ze składnika (A) stanowiącego co najmniej jeden związek metalu przejściowego IV i V grupy periodycznego układu pierwiastków oraz ze składnika (B) stanowiącego związek zawierający glin, o ogólnym wzorze AlR_2X , $Al_2R_3X_3$ i $AlRX_2$, lub mieszaninę dwóch lub kilku związków glinu, o ogólnych wzorach AlR_2X , $Al_2R_3X_3$, $AlRX_2$, AlR_3 i AlX_3 , w których R oznacza rodnik węglowodorowy, taki jak alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy i aryloalkilowy o 1—20 atomach węgla a X oznacza rodnik chlorowcowy, taki jak rodnik F, Cl, Br i J, przy czym stosuje się składnik zawierający glin, w którym stosunek (d) ogólnej liczby rodników węglowodorowych do ogólnej liczby rodników chlorowcowych speł-

nia zależność $0 < d \leq 2,0$, natomiast R i X w związkach glinu wchodzących w skład składnika B są takie same lub różne i co najmniej jeden ze składników A i B stworzy związek kompleksowy z zasadowym związkiem organicznym, z grupy nityrów organicznych estrów α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych, benzoesanów, trzeciorzędowych amin fenyloalkilowych i tiofenu, ilość metalu przejściowego w składniku A wynosi $1/10^5$ — 1 gramoatomu na 1 gramoatom glinu w składniku B, całkowita ilość metali w składnikach A i B wynosi $1/10^4$ — $1/10$ gramoatomu na 1 gramocząsteczkę wprowadzanych monomerów, a stosunek molowy sprzężonego dienu do sprzężonego polarnego monomeru winylowego wynosi $1/10$ — $10/1$.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się kopolimeryzacji butadienu z akrylonitrylem w stosunku molowym $1/10$ — $10/1$, w temperaturze -78°C — 100°C , w stanie ciekłym i w obecności katalizatora otrzymanego ze składnika (A) stanowiącego co najmniej jeden związek metalu przejściowego grupy IV i V periodycznego układu pierwiastków i rozpuszczalnego w mieszaninie monomerów oraz ze składnika B: stanowiącego związek zawierający glin, o ogólnym wzorze AlR_2X , $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$ i AlRX_2 lub mieszaninę dwóch lub kilku związków glinu, o ogólnych wzorach AlR_2X , $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$, AlRX_2 , AlR_3 i AlX_3 , w których R oznacza rodnik węglowodorowy, taki jak alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy i aryloalkilowy o 1—20 atomach węgla, a X oznacza rodnik chlorowcowy, taki jak rodnik F, Cl, Br i J, przy czym stosuje się składnik zawierający glin, w którym stosunek (d) ogólnej liczby rodników węglowodorowych do ogólnej liczby rodników chlorowcowych spełnia zależność $0 < d \leq 2,0$, natomiast R i X w związkach glinu, wchodzących w skład składnika B są takie same lub różne, ilość metalu przejściowego w składniku A wynosi $1/10^5$ — 1 gramoatomu na 1 gramoatom glinu w składniku B oraz ogólna ilość metali w składnikach A i B wynosi $1/10^4$ — $1/10$ gramoatomu na 1 gramocząsteczkę wprowadzanych monomerów.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że katalizator przygotowuje się w obecności akrylonitrylu.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się składniki A i B, z których co najmniej jeden tworzy związek kompleksowy z zasadowym związkiem organicznym z grupy nityrów organicznych, estrów α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych, benzoesanów, trzeciorzędowych amin fenyloalkilowych lub tiofenu.

7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że katalizator przygotowuje się w obecności akrylonitrylu oraz stosuje się składniki A i B, z których co najmniej jeden tworzy związek kompleksowy z zasadowym związkiem organicznym z grupy nityrów organicznych, estrów α , β -nienasyconych kwasów karboksylowych, benzoesanów, trzeciorzędowych amin fenyloalkilowych lub tiofenu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik A stosuje się związek wanadu.

9. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako składnik A stosuje się związek wanadu a katalizator przygotowuje się w obecności mieszaniny akrylonitrylu i butadienu w stanie ciekłym.

10. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako składnik A stosuje się związek tantalu.

11. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako składnik A stosuje się związek tytanu.

12. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako składnik A stosuje się związek cyrkonu.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się związek o ogólnym wzorze AlRCl_2 , w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

14. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się związek o ogólnym wzorze AlRCl_2 , w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się seskwichlorek etyloglinu.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się seskwichlorek metyloglinu.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się związek o ogólnym wzorze $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Br}_3$, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się mieszaninę trójdychloru glinu i trójetyloglinu.

19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się mieszaninę chlorku dwuetyloglinu i trójdychloru glinu.

20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się mieszaninę czterochloru etyloglinu i trójdychloru glinu.

21. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik B stosuje się mieszaninę seskwichloru etyloglinu z dwuchlorkiem etyloglinu.

22. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że kopolimeryzację prowadzi się zasadniczo w nieobecności rozpuszczalnika z utworzeniem kopolimeru o członach butadienu związanych w ponad 95% w położeniu typu trans-1,4 i nie zawierającego zasadniczo żelu.

23. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się butadien i metakrylan metylu.

24. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się izopren i akrylonitryl.

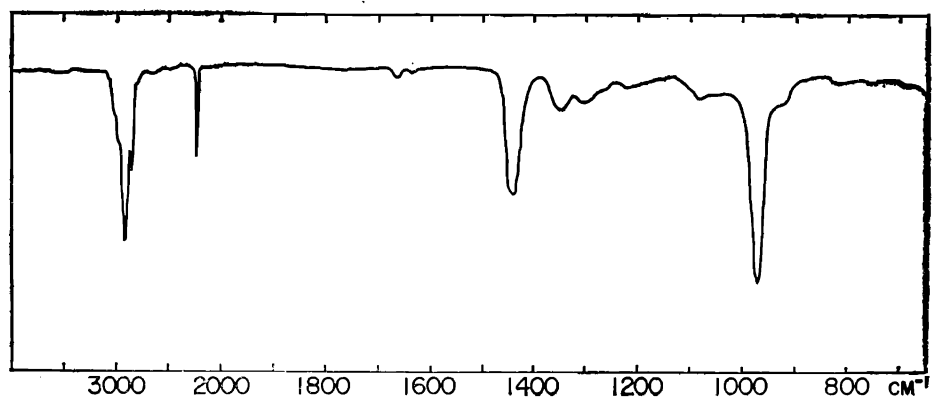
25. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się pentadien i akrylonitryl.

26. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się butadien i akrylan metylu.

27. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się izopren i metakrylan metylu.

28. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako zasadowy związek organiczny stosuje się dwumetyloaminię.

29. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że kopolimeryzację prowadzi się w dwusiarczku węgla jako rozpuszczalniku.

Fig. 1*Fig. 2*