



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.07.74 (P. 172365)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C08f 19/02
C08f 1/00

Int. Cl.²

C08F 236/04
C08F 236/10
C08F 236/12
C08F 4/06

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Witold Kuran, Riad Nadir

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polską)

**Sposób wytwarzania terpolimerów akrylonitrylu, butadienu
i styrenu**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania terpolimerów akrylonitrylu, butadienu i styrenu metodą naprzemiennej terpolimeryzacji tych monomerów. Wiadome jest, że niektóre kwasy Lewisa mogą katalizować procesy wolnorodnikowe polimeryzacji monomerów winylowych polarnych, takich jak akrylonitryl czy metakrylan metylu oraz ich kopolimeryzacji z olefinami i dienami.

Możliwość stosowania kwasów Lewisa jest jednak w wielu układach niemożliwa ze względu na przebieg konkurencyjnych jonowych reakcji pomiędzy monomerami lub monomerami i katalizatorem.

Przeprowadzono również próby zastosowania kwasów Lewisa jako katalizatorów procesów terpolimeryzacji (np. I. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Y. Arai, I. Polym. Sci.B.9.179 1971), w układach dwa monomery akceptorowe i jeden elektrodonorowy.

Brak jest jak dotąd danych na temat możliwości zastosowania kwasów Lewisa jako katalizatorów procesów otrzymywania terpolimerów akrylonitrylu, butadienu i styrenu. Terpolimery akrylonitrylu, butadienu i styrenu o dużej zawartości styrenu charakteryzują się dobrymi własnościami mechanicznymi, termicznymi, elektrycznymi, wykazują one dużą odporność na działanie chemikaliów a także są nietoksyczne. Mają szerokie zastosowanie jako termoplastyczne tworzywa konstrukcyjne, wykorzystywane np. jako elementy maszyn.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania terpoli-

2

merów akrylonitrylu, butadienu i styrenu, polegają na mechanicznym mieszaniu polibutadienu z kopolimerem akrylonitryl-styren lub kopolimeru akrylonitryl-butadien z kopolimerem akrylonitryl-styren albo też na kopolimeryzacji akrylonitrylu i styrenu szczepionej na polibutadienie w postaci lateksu. Jednakże sposoby te nie gwarantują otrzymywania polimerów o określonym składzie oraz wysokim stopniu homogeniczności i niskim stopniu polidispersji. Wad tych nie wykazuje sposób według wynalazku, który polega na terpolimeryzacji akrylonitrylu, butadienu i styrenu, w obecności związków metaloorganicznych lub nieorganicznych o charakterze kwasów Lewisa, jako katalizatorów.

Korzystne jest prowadzenie tej reakcji wobec inicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej, użytych w ilości 0,1—5% wagowych w stosunku do akrylonitrylu, albo też przy naświetlaniu mieszaniny reakcyjnej promieniami ultrafioletowymi w bloku lub w rozpuszczalniku. Katalizatory o charakterze kwasów Lewisa modyfikują własności chemiczne monomerów nie tylko umożliwiają przebieg reakcji terpolimeryzacji naprzemiennej, ale też zapewniają powstawanie terpolimerów o regularnej budowie. Dodatek inicjatorów wolnorodnikowych a także naświetlanie promieniami ultrafioletowymi wpływa na zwiększenie szybkości i wydajności reakcji. Zastosowanie rozpuszczalników węglowodorowych lub niewęglowodorowych o umiarkowanej

polarności również wpływa na zwiększenie wydajności terpolimeru.

Terpolimeryzacja akrylonitrylu, butadienu i styrenu prowadzona sposobem według wynalazku przebiega w krótkim okresie czasu, rzędu kilkunastu minut, w szerokim zakresie temperatury, od -75°C do 90°C , z wysoką wydajnością. Terpolimery akrylonitrylu, butadienu i styrenu otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się regularną strukturą, a akrylonitryl jako monomer elektronokceptorowy oraz butadien i styren jako monomery elektronodonorowe, ułożone są w głównym łańcuchu węglowym terpolimeru w sposób naprzemienny. Stwierdzono, że zawartość akrylonitrylu w takim terpolimerze wynosi 50% molowych, niezależnie od składu wyjściowej mieszaniny monomerów.

Terpolimery akrylonitrylu, butadienu i styrenu, otrzymywane sposobem według wynalazku odznaczają się wysokim stopniem homogeniczności, niskim stopniem polidispersji i ściśle określonym założonym składem monomerów.

Terpolimery akrylonitrylu, butadienu i styrenu o dużej zawartości butadienu otrzymane sposobem według wynalazku są elastomerami i wykazują korzystne własności jako kauczuki - szczególnie odporne na rozpuszczalniki.

Sposób według wynalazku jest bardzo prosty technologicznie, gdyż proces terpolimeryzacji jest jednoetapowy a dodatkową zaletą jest łatwa dostępność i niski koszt katalizatorów, inicjatorów i rozpuszczalników, które ponadto można regenerować.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu jego stosowania.

Przykład I. Do reaktora zawierającego 2,70 g (50 mmoli) butadienu i 5,21 g (50 mmoli) styrenu dodaje się mieszaninę 5,31 g (100 mmoli) akrylonitrylu, 1,26 g (10 mmoli) etylodwuchloroglinu, 10 ml toluenu i 0,053 g (1% wagowy w stosunku do akrylonitrylu) nadtlenu benzoilu. Zamknięty reaktor umieszcza się w łaźni wodnej w temperaturze 25°C i ogrzewa w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora ochładza się do temperatury otoczenia. Z mieszaniny poreakcyjnej odparowuje się nieprzereagowany butadien i pozostałość przenosi do 50 ml metanolu zakwaszonego i 1 ml stężonego kwasu solnego, całość energicznie mieszając.

Otrzymany terpolimer odsąca się od fazy cie-

klej, przemywa kilkakrotnie metanolem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem do stałego ciężaru. Otrzymuje się 6,34 g terpolimeru akrylonitrylu, butadienu i styrenu o składzie odpowiednio 50, 26 i 24% molowych, co stanowi 48% wydajności.

Przykład II. Do reaktora zawierającego 2,70 g (50 mmoli) butadienu i 5,21 g (50 mmoli) styrenu do dodaje się mieszaninę 5,31 g (100 mmoli) akrylonitrylu, 1,36 g (10 mmoli) chlorku cynku, 10 ml chlorobenzenu i 0,106 g (2% wagowych w stosunku do akrylonitrylu) nadtlenu benzoilu. Zamknięty reaktor umieszcza się w łaźni wodnej w temperaturze 50°C i ogrzewa w ciągu 3 godzin.

Następnie postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 12,83 g terpolimeru akrylonitrylu, butadienu i styrenu o składzie odpowiednio 50, 25, 25% molowych, co stanowi 97% wydajności.

Przykład III. Do reaktora zawierającego 1,35 g (25 mmoli) butadienu i 7,81 g (75 mmoli) styrenu dodaje się mieszaninę 5,31 g (100 mmoli) akrylonitrylu, 1,36 g (10 mmoli) chlorku cynku, 10 ml chlorobenzenu i 0,106 g (2% wagowych w stosunku do akrylonitrylu) nadtlenu benzoilu.

Następnie postępuje się jak w przykładzie II. Otrzymuje się 10,16 g terpolimeru akrylonitrylu, butadienu i styrenu o składzie odpowiednio 50, 13 i 37% molowych, co stanowi 91% wydajności.

Przykład IV. Do reaktora zawierającego 4,05 g (75 mmoli) butadienu i 2,60 g (25 mmoli) styrenu dodaje się mieszaninę 5,31 g (100 mmoli) akrylonitrylu, 1,36 g (10 mmoli) chlorku cynku, 10 ml chlorobenzenu i 0,106 g (2% wagowych w stosunku do akrylonitrylu) nadtlenu benzoilu. Następnie postępuje się jak w przykładzie II. Otrzymuje się 11,1 g terpolimeru akrylonitrylu, butadienu i styrenu o składzie odpowiednio 50, 88 i 12% molowych co stanowi 93% wydajności.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania terpolimerów akrylonitrylu, butadienu i styrenu, **znamienny tym**, że akrylonitryl, butadien i styren terpolimeryzuje się w obecności związków metaloorganicznych lub nieorganicznych o charakterze kwasów Lewisa tworzących trwałe kompleksy z akrylonitrylem jako katalizatorów, korzystnie wobec inicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej użytych w ilości 0,1—5% wagowych w stosunku do akrylonitrylu lub przy naświetleniu promieniami ultrafioletowymi.