



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁴, 3/30

Zgłoszono: 23.IX.1967 (P. 122 725)

Pierwszeństwo: 24.IX.1966 dla zastrz. 1, 4, 5, 9, 10,
12, 14, 17, 20, 21
13.IV.1967 dla zastrz. 6, 7, 8, 11,
13, 15, 16, 18
Włochy

MKP C08f 3/30

Opublikowano: 18.03.1974

Współtwórcy wynalazku: Sergio Le Monaco, Corrado Mazzolini, Luigi Patron, Alberto Moretti

Właściciel patentu: CHATILLON Società Anonima Italiana per le Fibre Tessili Artificiale S.p.A, Mediolan (Włochy)

Sposób prowadzenia polimeryzacji blokowej chlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia polimeryzacji blokowej chlorku winylu w celu wytworzenia wysoce syndiotaktycznego polichlorku winylu.

Znane jest prowadzenie polimeryzacji chlorku winylu w niskiej temperaturze, która daje polichlorek winylu charakteryzujący się stopniem syndiotaktycznym powyżej 1,8, temperaturą zeszklenia (T_g) powyżej 95°C i wyższą temperaturą mięknienia niż polichlorek winylu otrzymywany w wyniku polimeryzacji w wyższej temperaturze. Taki polichlorek winylu, zwykle nazywany wysoce syndiotaktycznym polichlorkiem winylu, szczególnie nadaje się do przerobu na włókna, charakteryzujące się doskonałymi własnościami mechanicznymi, fizycznymi i chemicznymi oraz dużą trwałością wymiarów zarówno we wrzącej wodzie, jak i w powietrzu w wysokiej temperaturze, a także w rozpuszczalnikach stosowanych do prania na sucho w temperaturze stosowanej zwykle przy użyciu tych rozpuszczalników.

Stopień syndiotaktyczności, w stosowanym tu sensie tego terminu, określa się w sposób opisany przez Fordhama, Burleigha i Sturma w czasopiśmie Journal of Polymer Science, tom XLI (1959) str. 73—82.

Temperaturę zeszklenia (T_g) określa się metodą opisaną w Journal of Polymer Science, tom 56 (1962) str. 225—231, gdzie również podano, że war-

2

tość T_g dla zwykłego polichlorku winylu wynosi około 78°C.

Niskotemperaturowa polimeryzacja chlorku winylu następuje w praktyce szereg trudności, które wynikają z przebiegu procesu polimeryzacji i stosowanego katalizatora.

W rzeczywistości jedynym znanym procesem polimeryzacji, który można bez większych trudności prowadzić w niskiej temperaturze jest polimeryzacja blokowa, opisana poniżej, ponieważ inne znane procesy polimeryzacji, t.j. polimeryzacja w roztworze lub polimeryzacja w emulsji, charakteryzują się szeregiem wad jako konieczność doboru odpowiedniego rozpuszczalnika lub czynnika emulgującego, konieczność stosowania urządzeń o dużej pojemności i operowania dużymi objętościami reagentów w celu uzyskania przemysłowej zdolności produkcyjnej oraz wysokie koszty ochłodzenia mieszaniny reakcyjnej do niskiej temperatury itp.

Jedynymi katalizatorami o efektywnym działaniu katalitycznym w zapoczątkowaniu niskotemperaturowej polimeryzacji blokowej chlorku winylu są związki metaloorganiczne jak na przykład alkilocynek, alkilokadm, alkiloglin, alkilobor itp., w obecności cząsteczkowego tlenu lub substancji utleniających. Praktycznie użycie takich katalizatorów powoduje jednak szereg trudności. Katalizatory takie w zetknięciu z powietrzem są samozapalne, są one także trudne do otrzymania

i bardzo nietrwałe. Ponadto są one bardzo wrażliwe na obecność tlenu, ponieważ nawet najmniejsze, śladowe ilości tlenu — nie do uniknięcia w procesie polimeryzacji — powodują duże zmiany w stopniu przemiany reakcji polimeryzacji i lepkości otrzymanego polimeru.

Ponadto produkty rozkładu tego typu katalizatorów, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze podwyższonej, wykazują jeszcze doskonale własności jako inicjatory polimeryzacji. Dlatego też odzyskiwany z tych procesów nieprzereagowany monomer zawierający produkty rozkładu katalizatorów tego typu, wykazuje tendencję do polimeryzacji w czasie odzyskiwania go z mieszaniny poreakcyjnej i w czasie jego magazynowania. Dlatego też w tego typu procesach poważnym problemem staje się pełne usunięcie produktów rozkładu katalizatora z nieprzereagowanych monomerów.

Użycie jako katalizatora stosowanych zwykle inicjatorów polimeryzacji, jak nadtlutki organiczne, azo-bis-izobutyronitryl, nadsiarczany itp., nie daje zadowalających wyników w niskotemperaturowej polimeryzacji chlorku winylu, ponieważ związki te w niskich temperaturach są trwałe i nie dają wolnych rodników niezbędnych do rozpoczęcia reakcji polimeryzacji.

Wiadomo, że katalityczny układ redukcyjno-utleniający złożony z organicznego nadtlutku i dwutlenku siarki posiada zdolność tworzenia wolnych rodników i zapoczątkowania reakcji niskotemperaturowej polimeryzacji dwutlenku siarki ze związkami organicznymi zawierającymi olefinowe wiązanie nienasycone lub polimeryzacji akrylonitrylu w roztworze. Stwierdzono jednak, że taki katalityczny układ redukcyjno-utleniający nie wykazuje działania katalitycznego w niskotemperaturowej polimeryzacji blokowej chlorku winylu. Wykazano, że w rzeczywistości przy użyciu chlorku winylu jako reagenta, dwutlenek siarki katalizuje kwasowy rozkład wodoronadtlenku bez tworzenia wolnych rodników. I tak na przykład, wodoronadtlenek kumenu w monomerycznym chlorku winylu w temperaturze -30°C zostaje ilościowo i niemal natychmiast przeprowadzony w aceton i fenol, podczas gdy dwutlenek siarki pozostał niezmienny.

Jest rzeczą znaną, że dwutlenek siarki w niskiej temperaturze może stanowić monomer zdolny do kopolimeryzacji z chlorkiem winylu z wytworzeniem kopolimeru chlorku winylu i dwutlenku siarki.

Kopolimer taki łatwo rozkłada się pod wpływem ciepła, charakteryzuje się słabą charakterystyką barwną, często jest również nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach, stosowanych do syndiotaktycznego polichlorku winylu i dlatego nie jest odpowiedni do przerabiania go na włókna.

Celem wynalazku jest usunięcie wspomnianych niedogodności znanych sposobów polimeryzacji blokowej chlorku winylu.

Przedmiotem wynalazku jest łatwy do prowadzenia i charakteryzujący się szeregiem zalet proces niskotemperaturowej polimeryzacji blokowej

chlorku winylu, w którym uniknięto opisanych wyżej trudności.

Polimeryzację blokową chlorku winylu lub chlorku winylu w mieszaninie z jednym lub więcej etylenowych nienasyconych monomerów w ilości do 50% wagowych, prowadzi się w temperaturze niższej niż 0°C , korzystnie w obecności niewielkich ilości niereaktywnych związków organicznych, ciekłych w temperaturze polimeryzacji, które spełniają rolę rozpuszczalników zawiesiny reakcyjnej. Polimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się w obecności układu katalitycznego. Układ ten zawiera wodoronadtlenek organiczny, dwutlenek siarki i co najmniej jeden alkohol o wzorze ogólnym $(\text{R}-\text{O})_n\text{Me}$, w którym R oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierającym od jednego do sześciu atomów węgla, Me — oznacza atom metalu z I lub II grupy układu okresowego lub też atom glinu, zaś n może przybierać wartość 1, 2 lub 3 zależnie od wartościowości metalu Me. Stężenie wodoronadtlenków organicznych wynosi 0,01—3% wagowych w odniesieniu do monomeru lub monomerów.

Stosunek molowy $(\text{R}-\text{O})^-/\text{SO}_2$ nie przekracza 2 i jest zwykle zawarty w granicach od 0,70 do 1,85, a zwłaszcza pomiędzy 0,85 i 1,5. Stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku organicznego jest zawarty między 1:15 i 15:1.

Jednoczesna obecność tych trzech związków stanowi więc podstawowy warunek przebiegu procesu polimeryzacji, ponieważ w przypadku braku w układzie jednego z tych składników, polimeryzacja nie zachodzi.

Najbardziej istotną cechą sposobu według wynalazku jest obecność co najmniej jednego alkoholu w redukcyjno-utleniającym układzie katalitycznym zawierającym organiczny wodoronadtlenek i dwutlenek siarki.

Stwierdzono, że obecność alkoholu nawet w ilościach śladowych, radykalnie zmienia przebieg reakcji pomiędzy dwutlenkiem siarki i wodoronadtlenkiem w monomerze chlorku winylu w temperaturze poniżej 0°C .

Dwutlenek siarki działa wówczas jako redukujący aktywator wodoronadtlenku, rozkładając go z jednoczesnym wytworzeniem wolnych rodników, które zapoczątkowują niskotemperaturową polimeryzację blokową chlorku winylu.

Otrzymany sposobem według wynalazku polichlorek winylu wykazuje stopień syndioaktywności powyżej 1,8, wartość T_g powyżej 95°C , doskonałą charakterystykę barwną i doskonałą stabilność cieplną barwy.

Stwierdzono, że zawiera on jednowartościowe sulfonowe grupy końcowe w proporcji co najmniej jedna grupa na łańcuch. Charakterystykę barwną mierzono za pomocą spektrofotometru całkującego firmy General Electric zgodnie z Systemem CIE reprezentacji i pomiaru barwy, według Journal of the Optical Society of America, 28, 52, 1938 oraz National Bureau of Standards w Paper Trade Journal 103—108 str. 38, 1936.

Zgodnie z przyjętym układem barwę wyrażono za pomocą wskaźnika czystości (PI) oraz jasności

(B) odniesionych do standardowego oświetlenia, które stanowiło źródło odpowiadające ciału doskonale czarnemu w temperaturze 6200°K.

Stabilność cieplną lub słuszniej wrażliwość na ciepło określono zmianami wskaźnika czystości (ΔPI) oraz zmianami jasności (ΔB) polimeru po ogrzaniu go w piecu z wymuszonym przepływem powietrza w temperaturze 110°C, w czasie 1 godziny. Po tej operacji przyjmuje się, że polichlorek winylu posiada wysoką charakterystykę barwy, gdy wykazuje on wartość wskaźnika czystości, co najmniej 97 oraz jasność co najmniej 90. Przyjmuje się, że polichlorek winylu posiada doskonałą stabilność jeśli wykazuje on ΔPI (zmianę wskaźnika czystości) mniejszą od 5 i ΔB (zmianę jasności) mniejszą od 20.

Stwierdzono, że zawartość kopolimeru chlorku winylu i dwutlenku siarki zmniejsza się przy zmniejszeniu stężenia dwutlenku siarki oraz przy wzroście stosunku molowego $(R-O)-/SO_2$ tak, że zawartość ta wynosi zero gdy stosunek ten wynosi około 1. Gdy stosunek ten przekracza 1, wówczas stopień przemiany reakcji kopolimeryzacji chlorku winylu znacznie się zmniejsza, aż do całkowitej inhibicji polimeryzacji przy wartości tego stosunku około 2. Otrzymane w tych warunkach polimery zupełnie nie zawierają grup sulfonowych ($-SO_2-$).

Przy wartości omawianego stosunku mniejszej od 1 stopień przemiany reakcji polimeryzacji chlorku winylu znacznie się zmniejsza, a otrzymane polimery charakteryzują się stale wzrastającą zawartością grup sulfonowych, co powoduje wzrost niepożądanych właściwości polimeru. Stwierdzono również, że polimery uzyskane przy stosunku molowym $(R-O)-/SO_2$ mniejszym od 0,7 nie nadają się do przerabiania na włókna. Gdy stosunek ten przekracza jednak 1,8, wówczas stopień przemiany reakcji polimeryzacji jest zbyt mały, aby taką reakcję można było prowadzić w warunkach przemysłowych. Dlatego też typowymi granicami w jakich zawiera się omawiany stosunek są 0,70 i 1,8, lecz najlepsze wyniki, z punktu widzenia stopnia przereagowania i właściwości otrzymanego polimeru, uzyskuje się wówczas, gdy stosunek ten zawiera się w granicach 0,85 i 1,5.

Jakościowe i ilościowe oznaczenia zawartości grup sulfonowych w polimerze, przeprowadza się przez pomiar absorpcji w poszczególnych pasmach widma w podczerwieni. Według Arnolda Weisbergera-Techniques of Organic Chemistry, vol. IX — Chemical Application of Spectroscopy, str. 549, grupy sulfonowe dają pasma absorpcyjne przy liczbach falowych 1335—1310 cm^{-1} i 1160—1130 cm^{-1} . W tablicy 1 podano wartości stopnia przemiany oraz procentową zawartość grup sulfonowych ($-SO_2-$) w polichloroku winylu otrzymanym przez polimeryzację chlorku winylu w temperaturze -30°C, sposobem według wynalazku zrealizowanym w reaktorze do polimeryzacji wyposażonym w mieszało i pracującym metodą ciągłą (porównaj S. Walas, Reaction Kinetics for Chemical Engineers, McGraw-Hill, 1959, str. 79—100). Warunki prowadzenia procesu polimeryzacji były następujące:

— czas przebywania w reaktorze wynosi 120 min.,

— stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku kumenu wynosi 2,

— różne stosunki molowe $(R-O)-/SO_2$ zgodnie z danymi zawartymi w tablicy 1,

Tablica 1

Stosunek molowy $(R-O)-/SO_2$	Stopień przemiany %	Stosunek absorpcji A 1130/ A 1425	A 1325/ A 1425
0,152	4,10	0,54	1,35
0,446	4,68	0,48	1,21
0,854	8,60	0,18	0,96
1	10,62	0,13	0,91
1,324	10,59	0,14	0,92
1,55	5,51	0,18	0,96
1,82	3,11	0,18	0,94
2	0	—	—

— stałe stężenie wodoronadtlenku kumenu w stosunku do chlorku winylu wynoszące 0,18% wagowych.

Procentową zawartość grup sulfonowych ($-SO_2-$) określono ze stosunków absorpcji w pasmie 1130 cm^{-1} (A 1130) do absorpcji w pasmie 1425 cm^{-1} (A 1425) oraz absorpcji w pasmie 1325 cm^{-1} (A 1325) do absorpcji w pasmie 1425 cm^{-1} (A 1425). Pasma 1130 cm^{-1} i 1325 cm^{-1} są typowymi pasmami absorpcji dla grup sulfonowych, zaś pasmo 1425 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań wibracyjnych grupy $-CH_2-$ w polichloroku winylu, jak to stwierdzili Shimanouchi i Tasumi (Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 359—365 (1961)). Jeśli stosunek absorpcji oznaczanej jako A 1130/A 1425 jest mniejszy od 0,3 i stosunek absorpcji A 1325/A 1425 jest mniejszy od 1, wówczas przyjmuje się praktycznie, że grup sulfonowych w polimerze nie ma.

Widma w podczerwieni rejestrowano za pomocą spektrofotometru Perkin-Elmer IR 125 stosując sprasowane próbki polimeru zdyspergowanego w KBr. Próbkę te miały postać okrągłych płytek.

Przedstawione na fig. 1, 2, 3, 4 i 5 widma w podczerwieni uzyskano dla próbek polimerów otrzymanych przy stosunku molowym $(R-O)-/SO_2$ wynoszącym odpowiednio: 0,152; 0,446; 0,854; 1 i 1,82. Obecność grup sulfonowych jest widoczna na fig. 1 i 2 natomiast wyraźnie brak tych grup w widmach przedstawionych na fig. 3, 4 i 5.

Stosowany w sposobie według wynalazku organiczny wodoronadtlenek jest związkiem o ogólnym wzorze $R-O-O-H$, w którym R oznacza rodnik alkilowy o liniowym lub rozgałęzionym łańcuchu, rodnik cykloalkilowy, rodnik aryłowy lub rodnik alkiloaryłowy. Przykładami takich związków są wodoronadtlenki: metylu, n-propylu, III-rzęd. butylu, n-butylu, amylu, heksylu, oktylu, fenyloetylu, fenyloizobutylu, fenyloizopropylu. Szczególnie odpowiednie są wodoronadtlenki kumenu i wodoronadtlenek III-rzęd. butylu.

Należy podkreślić, że nadtlenki organiczne o

ogólnym wzorze $R-O-O-R$ są nieefektywne w sposobie według wynalazku. Stężenie organicznych wodoronadtlenków nie jest tu czynnikiem istotnym i zwykle zawiera się w granicach 0,01–3% wagowych w stosunku do wprowadzonego monomeru, a korzystnie mieści się w granicach 0,01–0,4%. Stężenie dwutlenku powinno być takie, aby stosunek molowy dwutlenku siarki do organicznego wodoronadtlenku zawierał się w granicach 1:15 i 15:1, a najkorzystniej między 0,5:1 i 10:1.

Ze względów praktycznych korzystne jest, aby zawartość dwutlenku siarki nie przekraczała 3% wagowych w odniesieniu do układu monomerów, ponieważ większa zawartość dwutlenku siarki powoduje tak dużą szybkość reakcji polimeryzacji, że powstają trudności z odprowadzeniem z układu wywołującego się ciepła reakcji.

Alkoholany o wzorze $(R-O)_n-Me$, w którym R oznacza rodnik alkilowy o liniowej lub rozgałęzionej budowie łańcucha zawierającego od 1 do 6 atomów węgla, Me — oznacza atom metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego lub atom glinu, zaś n przybiera wartość 1, 2 lub 3 zależnie od wartościowości metalu Me, obejmują metanolany, etanolany, propanolany, III-rzęd. butanolany, n-butanolany, n-amylolany, pentanolany, III-rzęd. amylolany i podobne następujących metali: sód, potas, lit, magnez, wapń, cynk i glin.

Ze względu na lepszą rozpuszczalność najkorzystniej jest stosować alkoholany niższych alkoholi, zawierających od 1 do 3 atomów węgla w cząsteczce, a spośród nich alkoholany otrzymywane na drodze bezpośredniej reakcji między alkoholem i metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych. To ostatnie podyktowane jest względami ekonomiki i łatwością ich otrzymania. Stwierdzono także, iż metal połączony z grupą alkoksylową wpływa na barwę i stabilność cieplną barwy otrzymanego polimeru; z tego punktu widzenia najkorzystniej jest stosować alkoholany metali ziem alkalicznych i glinu.

Zawartość alkoholów w mieszaninie reakcyjnej zawiera się w granicach od 0,01% wagowych do 5% wagowych, liczonych w odniesieniu do układu monomerycznego, przy czym najkorzystniejsza jest zawartość od 0,03 do 1% wagowych.

Alkoholany można dodawać do mieszaniny reakcyjnej albo w postaci czystej, albo — jeszcze lepiej — rozpuszczone w niereaktywnym rozpuszczalniku organicznym. Najlepszymi rozpuszczalnikami alkoholów są alkohole alifatyczne zawierające w łańcuchu od 1 do 5 atomów węgla, przy czym najkorzystniej jest stosować alkohol metylowy i alkohol etylowy.

Stwierdzono, że rozpuszczalność alkoholów w konwencjonalnych rozpuszczalnikach wzrasta, gdy jednocześnie z nimi rozpuszcza się w nich dwutlenek siarki. W takim przypadku możliwe jest użycie złych rozpuszczalników dla alkoholów, jak nitryli alifatycznych, np. acetonitryl, chloropochodnych alifatycznych, np. dwuchloroetan lub czterochloroetan, estrów np. octan metylu lub etylu, czterowodorofuranu itp. Charakter i ilość takich rozpuszczalników nie ma wpływu na przebieg

procesu polimeryzacji. W praktyce ze względów ekonomicznych korzystniej jest stosować stężone roztwory alkoholów.

Korzystnie jest, aby rozpuszczalniki organiczne były bezwodne w celu uniknięcia hydrolizy alkoholów.

Roztwór alkoholu najkorzystniej jest sporządzać przez rozpuszczanie alkoholu w rozpuszczalniku zawierającym potrzebną ilość dwutlenku siarki. W ten sposób możliwe jest uzyskanie bardzo stężonych roztworów alkoholów, co pozwala na zaoszczędzenie rozpuszczalnika.

Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze poniżej 0°C, zwykle w granicach –10 do –70°C. Taką temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się sposobami konwencjonalnymi, na przykład przez zanurzenie reaktora w kąpeli termostatycznej zawierającej chłodzony trójchloroetylen lub chłodzony aceton.

Przez używany tu termin „polimeryzacja blokowa” należy rozumieć nie tylko polimeryzację wywołaną działaniem układu katalitycznego w rozcieńczonym monomerze, lecz również w obecności niewielkich ilości niereaktywnych związków organicznych, ciekłych w temperaturze prowadzenia procesu. Związki te rozcieńczają mieszaninę polimeryzacyjną, co ułatwia jej mieszanie oraz poprawia warunki przenoszenia ciepła w reaktorze. Jako tego rodzaju rozcieńczalniki można stosować: nasycone węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, węglowodory cykloalkilowe, chlorowane węglowodory nasycone itp. Spośród nich najbardziej korzystne jest stosowanie chlorowców nasyconych, jak chlorek etylu, chlorek metylu, dwuchloroetan.

Zaletą sposobu według wynalazku, wynikającą z zastosowania opisanego wyżej układu katalitycznego, jest możliwość uzyskania dużego stopnia przemiany reakcji polimeryzacji również w nieobecności czynników rozcieńczających bez wystąpienia niepożądanego zgęstnienia masy polimeryzacyjnej.

Proces polimeryzacji należy prowadzić w środowisku beztlenowym, ponieważ tlen ma działanie inhibitujące na proces polimeryzacji. Ogólnie biorąc odpowiednimi gazami, w których atmosferze należy prowadzić proces, są gazy obojętne, na przykład azot lub dwutlenek węgla. Służą one do usunięcia powietrza z reaktora.

Sposób według wynalazku można w praktyce prowadzić metodą ciągłą, półciągłą i periodyczną. W każdym przypadku dwutlenek siarki i organiczny wodoronadtlenek przed wprowadzeniem do układu monomerycznego w reaktorze należy przechowywać osobno. Alkohol można do układu wprowadzać w mieszaninie z dwutlenkiem siarki lub osobno. Jak już wspomniano, korzystniej jest jednak alkohol wprowadzać do reaktora wraz z dwutlenkiem siarki w postaci roztworu w rozpuszczalniku niereaktywnym.

Proces polimeryzacji można gwałtownie zahamować przy żądanym jego zaawansowaniu, tj. przy odpowiednim stopniu przereagowania i przy odpowiednim ciężarze cząsteczkowym polimeru, za pomocą znanych inhibitorów, jak na przykład tlen

cząsteczkowy, chinon itp., lub przez dodanie kwasu celem rozkładu alkoholanu w układzie katalitycznym lub przez wprowadzenie dodatkowych ilości alkoholanu, tak aby stosunek molowy (R—O)—/SO₂ przekroczył wartość 2, lub też przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do wodnego roztworu zasady o wartości pH zawartej w granicach 9—12.

Polichlorek winylu otrzymany sposobem według wynalazku oprócz znacznej jego syndiotaktyczności, charakteryzowanej stopniem syndiotaktyczności powyżej 1,8 i wartością T_g powyżej 95°C, posiada również dobrą charakterystykę barwy, tj. ma on wartość PI wynoszącą co najmniej 97 i wartość B — co najmniej 90, oraz doskonałą stabilność cieplną, tj. Δ PI mniej od 5, zaś Δ B mniej od 20. Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono w wyniku analiz ilościowych i jakościowych, że polimer posiada co najmniej jedną jednowartościową sulfonową grupę końcową w każdym łańcuchu polimeru.

Z tych dowodów chemicznych wynika, że układ katalityczny wytwarza rodniki sulfonowe, które stanowią inicjatory powstawania łańcuchów polimerów. Wzrastający łańcuchowo rodnik mający końcową grupę sulfonową jako inicjator może zakończyć swój wzrost według trzech mechanizmów: dysproporcjonowania, przeniesienia i rekombinacji. W dwóch pierwszych przypadkach łańcuchowy polimer zawiera tylko jedną sulfonową grupę końcową, w trzecim będzie on zawierał dwie takie grupy. Wynika z tego w sposób oczywisty, że w polimerze grupy sulfonowe występują jedynie na końcach łańcucha.

Dlatego też ilość grup sulfonowych jest ściśle związana z ciężarem cząsteczkowym polimeru. Na przykład w polimerze o średnim ciężarze cząsteczkowym 50 000 ilość milirównoważników (mval) jednowartościowych grup sulfonowych musi wynosić od 20 do 40.

Dzięki takiej szczególnej charakterystyce polichlorek winylu otrzymany sposobem według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do przerabiania go na włókna. W takim przypadku należy tak dobrać warunki prowadzenia procesu polimeryzacji, aby otrzymać polimer charakteryzujący się średnim ciężarem cząsteczkowym zawartym w granicach 30 000 do 120 000. Ponadto obecność grup sulfonowych zarówno w polimerze, jak i w otrzymanych z niego artykułach, umożliwia wchodzenie polimeru w reakcję typu jonowego ze związkami kationowo-czynnymi jak na przykład czynniki antystatyczne, barwniki zasadowe itp.

Wysoce syndiotaktyczny polichlorek winylu mający sulfonowe grupy końcowe różni się od kopolimerów chlorku winylu z monomerami nienasyconymi typu etylenowego zawierającymi siarkę, ponieważ grupy sulfonowe (—SO₂H) umieszczone są wówczas na końcach łańcucha i nie wprowadzają więc żadnych innych grup wzdłuż łańcucha.

Taki wysoce syndiotaktyczny polichlorek winylu mający sulfonowe grupy końcowe stanowi więc wielkie udogodnienie w porównaniu z kopolimerami chlorku winylu zawierającymi np. sulfonowane monomery, polegające na tym, że nie wyka-

zuje on żadnych niejednorodności ani zmian strukturalnych wzdłuż całego łańcucha polimeru. Jest rzeczą wiadomą, że szczególne własności polichloroku winylu otrzymanego w niakiej temperaturze są wynikiem możliwości wbudowania łańcuchów poszczególnych cząsteczek polimeru w sieć krystaliczną. Sulfonowane monomery dodawane do kopolimeryzacji z chlorkiem winylu dają taką strukturę molekularną łańcucha, która nie mieści się w rozmiarach sieci krystalicznej. Dlatego też w takich kopolimerach krystaliczność wyraźnie maleje lub spada do zera, a w konsekwencji pogarszają się własności fizyczne polimeru.

Grupy sulfonowe (—SO₂H) różnią się od grup sulfonylowych (—SO₂—) tym, że te pierwsze dają wszystkie charakterystyczne dla mocnych kwasów reakcje. Dlatego też ilość tych grup można ilościowo określić przez zmiareczkowanie potencjometryczne. W oparciu o artykuł opublikowany w czasopiśmie „Society of Dyers and Colourists” 80, str. 577 (1964) opracowano metodę określania liczby sulfonowych grup końcowych w takim szczególnym polichloroku winylu. Zgodnie z tą metodą roztwór zawierający 1% wagowych polimeru w cykloheksanonie przepuszczano przez kolumnę zawierającą złożę wymienniczą jonowego złożone z dwóch równych i oddzielonych od siebie warstw: górnej Amberlitu IR 120 (kationowa żywica jonowymienna) i dolnej Amberlitu IR 410 (anionowa żywica jonowymienna). W ten sposób eliminuje się wszystkie kwasy i nieorganiczne sole pochodzące z polimeru lub rozpuszczalnika oraz zamienia się wszystkie kationy związane z grupami sulfonowymi na jony wodorowe, dzięki czemu wszystkie zawarte w polimerze grupy sulfonowe dadzą się następnie miareczkować.

Kolumna ma 50 cm wysokości i wewnętrzną średnicę 19 mm. Miareczkowanie kwasowych grup sulfonowych w polimerze przeprowadza się bezpośrednio w roztworze cykloheksanonowym odpływającym z kolumny, za pomocą metanolowego roztworu czwartorzędowej zasady amoniowej.

Miareczkowanie prowadzi się metodą potencjometryczną z zastosowaniem obojętnej elektrody, na przykład platynowej. Wyniki miareczkowania wyraża się w milirównoważnikach jednowartościowych grup sulfonowych przypadających na 1 kg suchego polimeru (1 milirównoważnik — 1 mval — odpowiada 0,032 g siarki pierwiastkowej).

Mikroanalizy polichloroku winylu otrzymanego sposobem według wynalazku wykazały obecność węgla, wodoru, chloru oraz siarki i stwierdzono, że ilość siarki przypadająca na 1 kg polimeru jest równa ilości określonej na podstawie analiz potencjometrycznych jednowartościowych grup sulfonowych.

Jest zrozumiałe, że układ katalityczny i sposób według wynalazku może być również zastosowany do kopolimeryzacji chlorku winylu z monomerami nienasyconymi typu etylenowego w ilościach do 50% wagowych. Jedyną różnicą w porównaniu z opisanym powyżej sposobem jest to, że wyjściowy materiał monomeryczny stanowi mieszaninę chlorku winylu z jednym lub więcej innymi od-

powiednimi monomerami nienasyconymi typu etylenowego.

Pod pojęciem „monomery nienasycone typu etylenowego” należy rozumieć związki organiczne zawierające ugrupowanie $C=C$. Przykładami takich związków są: pochodne winylidenowe lub winylowe, jak chlorek lub fluorek winylidenu, fluorek winylu, estry winylowe alifatycznych kwasów karboksylowych zawierających od 2 do 18 atomów węgla, jak na przykład estry winylowe kwasu octowego, propionowego itp., monomery typu akrylowego jak kwas akrylowy, metakrylowy i ich pochodne, np. akrylonitryl, akrylany i metakrylany alkoholi alifatycznych zawierających od 2 do 12 atomów węgla. Poniżej przytoczono szereg przykładów w celu dalszego zilustrowania wynalazku bez ograniczenia jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora polimerizacyjnego szklanego, o pojemności 2 l, zaopatrzonego w mieszadło, układ chłodzący i termometr, wprowadzono w sposób ciągły: chlorek winylu, wodoronadtlenek kumenu, dwutlenek siarki, alkoholowy roztwór alkoholany typu wymienionego w tablicy 2. Ilości wprowadzonych związków podano w tablicy 2. Reaktor polimerizacyjny utrzymywany był w temperaturze dokładnie minus 30°C za pomocą kąpeli termostatycznej.

Zawiesina otrzymanego polimeru odprowadzana była rurką przelewową, po czym polimer odsączono i przemywano metanolem i eterem etylowym.

W tablicach 2, 2a i 2b podano:

— ilość wprowadzanego chlorku winylu, w g/godz.,

— ilość wprowadzanego wodorotlenku kumenu, w g/godz.,

— ilość wprowadzanego dwutlenku siarki, w g/godz.,

— czas przebywania w reaktorze (DT), wyrażony jako stosunek objętości reaktora, w którym przeprowadzano polimerizację do objętościowej szybkości zasilania reaktora monomerami,

— graniczną liczbę lepkościową (η) otrzymanego polimeru, określoną w cykloheksanonie w temperaturze 30°C i wyrażoną w decylitrach na gram (dl/g). Znając graniczną liczbę lepkościową można określić wartość liczbową średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru (M) według wzoru:

$$\eta = 2,4 \cdot 10^{-4} M^{0,77}$$

(por. Journal of Polymer Science, 41, 73, 1959). Wzór ten daje jedynie przybliżoną wartość ciężaru cząsteczkowego,

— barwę otrzymanego polimeru wyrażoną za pomocą wskaźnika czystości (PI) i jasności (B),

— stabilność cieplną, wyrażoną jako zmianę wskaźnika czystości (ΔPI) oraz zmianę jasności (ΔB) polimeru po ogrzewaniu go w temperaturze 110°C w ciągu jednej godziny w piecu o wymuszonym przepływie powietrza,

— stopień syndiotaktyczności,

— wartość T_g ,

— ilość jednowartościowych grup sulfonowych (MSG) wyrażoną w milirównoważnikach na kilogram suchego polimeru i określoną metodą miareczkowania potencjometrycznego,

— ilość siarki (S) w g/kg suchego polimeru.

Tablica 2

Próba	Chlorek winylu g/godz.	Wodoronadtlenek kumenu g/godz.	SC ₂ g/godz.	Stosunek molowy SO ₂ do wodoronadtlenku kumenu	Typ
1	400	0,6	0,25	1	—
2	400	0,4	0,84	5	—
3	1000	1,81	1,53	2	etanolan magnezu
4	1000	1,81	1,53	2	„
5	1000	1,81	1,53	2	„
6	1000	1,81	1,53	2	„
7	1000	1,81	1,53	2	„
8	1000	1,81	1,53	2	„
9	1000	1,81	1,53	2	„
10	400	0,3	0,63	5	etanolan sodu
11	400	0,4	0,84	5	metanolan sodu
12	1000	1,81	1,53	2	metanolan magnezu
13	1000	1,81	1,53	2	„
14	1000	1,45	1,53	2,5	etanolan magnezu
15	1000	1,50	4,40	7	„
16	500	0,90	0,765	2	„
17	800	1,04	1,76	4	etanolan glinu
18	667	1,95	4,14	5	metanolan sodu
19	667	1,95	4,14	5	„
20	285	0,414	0,870	5	„
21	285	0,414	0,870	5	„

Tablica 2a

Pró- ba	Alkoholani		Stężenie roztworu %	Czas przeby- wania min.	Stosunek molewy (R-O)-/SO ₂	Stopień przemia- ny %	η
	Ilość g/godz.	rozpusz- czalnik					
1	—	—	—	300	—	0	—
2	—	—	—	300	—	0	—
3	0,156	metanol	10	120	0,157	4,10	1,17
4	0,460	"	10	120	0,446	4,67	1,12
5	0,88	"	10	120	0,85	8,60	1,33
6	1,03	"	10	120	1	10,62	1,00
7	1,37	"	10	120	1,324	10,59	0,96
8	1,60	"	10	120	1,55	5,51	0,92
9	1,87	"	10	120	1,82	3,11	0,89
10	0,60	"	8	300	0,91	19,5	1,55
11	0,80	"	8	300	1,13	21,5	1,65
12	1,03	"	11	120	1	10,6	1,22
13	1,37	"	10	120	1,33	10,6	1,33
14	1,50	etanol	9	120	1,10	10,1	1,42
15	4,50	"	12	120	1,15	11,2	1,41
16	0,65	"	11	240	0,95	17,2	1,42
17	1,0	"	12	150	0,70	10,5	1,39
18	3,50	metanol	12,5	180	1	9,0	0,75
19	3,50	"	40	180	1	8,9	0,75
20	0,88	"	12,5	420	1,2	14,4	1,55
21	0,88	"	40	420	1,2	14,5	1,56

Tablica 2b

Próba	Barwa		Stabilność cieplna		Wartość Tg°C	Stopień syndio- tactycz- ności	MSG w mval/kg polimeru	Siarka w g/kg polimeru
	PI	B	Δ PI	Δ B				
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	95,0	75,2	8,2	23,7	—	—	30,8	10,8
4	97,5	77,0	5,2	19,1	—	—	34,5	9,0
5	98,7	92,4	3,3	10,3	105	2,1	28,0	1,1
6	98,9	93,2	3,3	11,3	105	2,1	39,0	1,22
7	99,6	92,6	3,2	11,8	106	2,1	43,5	1,35
8	98,6	91,7	4,2	15,1	105	2,08	42,8	1,35
9	97,3	93	3,8	14,1	106	2,1	44,2	1,36
10	97,5	91	3,4	15,5	106	2,15	22,7	0,70
11	98	93,1	3,0	12,1	106	2,2	19,8	0,62
12	99,5	96,0	2,9	11,0	106	2,1	31,2	0,98
13	99,6	96,1	3,1	10,8	105	2,05	27,0	0,85
14	99,7	96,1	2,7	10,9	106	2,15	23,6	0,75
15	99,1	96,2	2,9	10,7	106	2,1	23,2	0,74
16	99,7	95,9	3,0	10,5	105	2,2	22,8	0,70
17	99,8	96,2	3,1	10,9	107	2,2	26,8	1,86
18	98,5	92,5	4,2	12,0	105	2,15	60,2	1,85
19	98,1	92	3,2	12,1	105	2,18	59,0	1,82
20	97,5	91,5	3,5	13,0	105	2,1	21,3	0,68
21	97,6	91	3,5	13,1	105	2,15	20,9	0,67

Z uzyskanych wyników, które przedstawiono w tablicy 2, wynika wyraźnie, że gdy w układzie nie występuje alkoholani, wówczas nie zachodzi proces polimeryzacji (patrz próba 1 i 2), a także gdy stosunek molowy (R-O)-/SO₂ jest mniejszy niż

0,70 wówczas znaczne ilości dwutlenku siarki kopolimeryzują z chlorkiem winylu tworząc grupy sulfonowe (—SO₂—).

Obecność takich ugrupowań w polimerze można stwierdzić na podstawie faktu, że ilość siarki

Tablica 3

Wodoronadlenek	Ilość wpro- wadza- nego wodo- ronad- tlenku g/godz.	SO ₂ g/godz.	Stosu- nek mole- wowy nadlen- ku	Alkohol		Stosu- nek mole- wy (R-O) do SO ₂	Czas pre- bywa- nia min.	Stopień przemiany min %	η	Barwa		Stabilność cieplna		War- tość Tg°C	Sto- pień syn- dio- tak- tycz- ności	MGS w mval na kg poli- meru	Siar- ka g/kg poli- meru
				Typ	Ilość g/godz.					PI	B	Δ PI	Δ B				
III-rzęd. butylu Kumenu	0,48	0,68	2	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,4	0,84	5	propano- lan sodu	1	0,93	300	36,0	1,33	98,5	92,3	3	15	99,5	2,1	25,8	0,83
III-rzęd. butylu	0,32	1,13	4	metano- lan sodu	1,0	1,05	300	33,5	1,41	98,4	93,2	3,6	14,2	101	2,05	23,8	0,75
	0,32 0,43	1,13 0,76	5 2,5	” metano- lan mag- nezu	1,15 0,51	1,27	300	31,5	1,37	98,1	92,9	3,9	13,7	102	2,08	26,0	0,83
Kumenu	1,81	1,53	2	metano- lan potasu	1,7	1	300	35,0	1,58	99,2	95,7	2,3	10,5	101	2,06	20,9	0,70
						1	300	25,0	1,3	98,5	95,2	3,5	15	101	2,2	27,3	0,88

przypadająca na kg polimeru jest większa niż ilość przypadających jednowartościowych grup sulfonowych.

Należy podkreślić, że gdy stosunek molowy (R-O)/SO₂ jest równy 0,70 (patrz próba 17), wówczas obecne są niewielkie ilości kopolimeru chloroku winylu i dwutlenku siarki, które jednak nie wpływają w widoczny sposób na własności polimeru.

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadzono w sposób ciągły 400 g/godz. chloroku winylu, organiczny wodoronadtlenek oraz metanolewy roztwór alkoholany stanowiący 12% wagowych całości reagentów.

Temperaturę polimeryzacji utrzymywano na stałym poziomie -20°C za pomocą kąpieli termostatycznej. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Przykład III. Do szklanego reaktora polimeryzacyjnego o pojemności 2 l, zaopatrzonego w mieszadło, układ chłodzący i termometr wprowadzono w sposób ciągły: 360 g/godz. chloroku winylu, 40 g/godz. chloroku etylu, 0,4 g/godz. wodoronadtlenku kumenu, 0,84 g/godz. dwutlenku siarki oraz 1 g/godz. etanolanu sodowego. Reaktor polimeryzacyjny utrzymywano w temperaturze wynoszącej dokładnie -40°C.

Zawieszinę wytworzonego polimeru odprowadzano w sposób ciągły poprzez rurę przelewową. Otrzymany polimer oddzielano przez wirowanie i suszono. Stopień przemiany reakcji polimeryzacji dochodził do 14,9% (co odpowiada konwersji godzinowej wynoszącej 2,98%).

Otrzymany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa	1,35
— barwa: PI	97,5
B	93
— stabilność cieplna Δ PI	3,5
Δ B	13
— stopień syndiotaktyczności	2,1
— wartość Tg °C	107
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	25,2
— siarka, g/kg suchego polimeru	0,80

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadzono w sposób ciągły: 800 g/godz. chloroku winylu, 0,96 g/godz. wodoronadtlenku III-rzęd. butylu, 1,2 g/godz. dwutlenku siarki (w postaci 12% roztworu metanolowego), 1,072 g/godz. etanolanu magnezu (w postaci 10% roztworu metanolowego). Dwutlenek siarki wprowadzano razem z etanolanem magnezu.

Temperaturę polimeryzacji utrzymywano na dokładnie stałym poziomie -30°C za pomocą kąpieli termostatycznej.

Stopień przemiany reakcji polimeryzacji osiągał 10%, a uzyskany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	1,40
— barwa: PI	99,5
B	95,9
— stabilność cieplna: Δ PI	2,9
Δ B	10,7
— stopień syndiotaktyczności	2,05

— wartość Tg, °C	103
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	25,0
— siarka g/kg suchego polimeru	0,8

Podobne wyniki uzyskano przy zastąpieniu alkoholu metylowego użytego jako rozpuszczalnik, alkoholem metylowym, acetonitrylem i czterowodorofuranem.

Przykład V. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadzono w sposób ciągły: 800 g/godz. chloroku winylu, 1,2 g/godz. wodoronadtlenku III-rzęd. butylu, 1,2 g/godz. dwutlenku siarki i 1,096 g/godz. metanolanu magnezu w postaci roztworu metanolowego o stężeniu 13% wagowych.

Reaktor polimeryzacyjny utrzymywano w dokładnie stałej temperaturze -40°C za pomocą kąpieli termostatycznej. Stopień przemiany reakcji polimeryzacji dochodził do 9,2%, a uzyskany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	1,32
— barwa: PI	99,8
B	96,3
— stabilność cieplna Δ PI	2,8
Δ B	10,1
— stopień syndiotaktyczności	2,30
— wartość Tg, °C	104
— MGS milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	27,4
— siarka, g/kg suchego polimeru	0,88

Przykład VI. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadzono w sposób ciągły: 800 g/godz. chloroku winylu, 200 g/godz. chloroku etylu, 1,5 g/godz. wodoronadtlenku kumenu, 1,5 g/godz. dwutlenku siarki (jako 15% roztwór etanolowy), 1 g/godz. etanolanu magnezu (jako 10% roztwór etanolowy). Dwutlenek siarki wprowadzano łącznie z etanolanem magnezu.

Temperaturę polimeryzacji utrzymywano w czasie doświadczenia na stałym poziomie -20°C za pomocą kąpieli termostatycznej. Stopień przemiany reakcji polimeryzacji osiągnął wartość 12,3%, a uzyskany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	1,52
— barwa: PI	99,5
B	95,8
— stabilność cieplna: Δ PI	2,8
Δ B	10,5
— stopień syndiotaktyczności	1,9
— wartość Tg, °C	102
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	23,0
— siarka, g/kg suchego polimeru	0,73

Podobne wyniki uzyskano przez zastąpienie alkoholu etylowego acetonitrylem i czterowodorofuranem.

Przykład VII. Do reaktora polimeryzacyjnego o pojemności 2 l zawierającego 2000 g chloroku winylu ochłodzonego do temperatury -15°C wprowadzono w ciąg doświadczenia trwającego 2 godz. podczas którego utrzymywano stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie -15°C, następujące ilości reagentów: 3 g wodoro-

nadtlenku kumenu, 3 g dwutlenku siarki, 2 g metanolanu magnezu. Po zakończeniu wprowadzania reagentów, mieszaninę reakcyjną mieszano w atmosferze azotu w ciągu jednej godziny. Następnie reaktor opróżniano, a polimer wydzielono na drodze filtracji. Otrzymany polimer przemyto alkoholem metylowym i wysuszono w temperaturze 50°C pod próżnią w ciągu 12 godzin.

Otrzymany polichlorek winylu w ilości 360 g (stopień przereagowania 13%) posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	1,3
— barwa:	PI 99,7
	B 96,1
— stabilność cieplna: Δ PI	2,5
	Δ B 11,5
— stopień syndiotaktyczności	1,82
— wartość Tg, °C	100
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	27,8
— siarka, g/kg suchego polimeru	0,9

Przy powtórzeniu opisanego doświadczenia w temperaturze -45°C uzyskano polimer o następującej charakterystyce:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	1,15
— barwa:	PI 99,9
	B 96,9
— stabilność cieplna: Δ PI	2,1
	Δ B 11,8
— stopień syndiotaktyczności:	2,41
— wartość Tg, °C	108
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	32,8
— siarka, g/kg suchego polimeru	1,05

Stopień przemiany reakcji polimeryzacji wyniósł w tym przypadku 9,5%.

Przykład VIII. Postępując zgodnie z opisanym wyżej przykładem VII i wprowadzając do 2000 g chlorku winylu utrzymywanego w temperaturze -20°C w ciągu dwóch godzin następujące ilości reagentów: 3 g wodoronadtlenku kumenu, 3 g dwutlenku siarki, 3,5 g etanolanu cynku, otrzymano 220 g polimeru (stopień przemiany reakcji polimeryzacji 11%).

Przykład IX. Do szklanego reaktora polime-

ryzacyjnego zaopatrzonego w mieszadło, układ chłodzący i termometr, wprowadzano w sposób ciągły: chlorek winylu, wodoronadtlenek kumenu (w ilości 0,145% wagowych względem monomeru), dwutlenek siarki (w ilości 0,153% wagowych względem monomeru) i metanolan magnezu (w ilości 0,103% wagowych względem monomeru). Dwutlenek siarki i metanolan magnezu wprowadzono do reaktora łącznie w postaci roztworu w rozpuszczalnikach wymienionych w tablicy 4, w której podano również stężenie tych roztworów. Temperatura polimeryzacji wynosiła -30°C i była utrzymywana na tym poziomie za pomocą kąpieli termostatycznej. Czas przebywania reagentów w reaktorze wynosił 120 min.

W tablicy 4 podano: typ użytego rozpuszczalnika, stężenia dwutlenku siarki i metanolanu magnezu w roztworze, stopień przemiany reakcji polimeryzacji (w %), graniczną liczbę lepkości uzyskanego polimeru, stopień syndiotaktyczności, wartość Tg, MGS w milirównoważnikach na kg suchego polimeru, zawartość siarki w g/kg suchego polimeru.

Przykład X. Przeprowadzono doświadczenie analogiczne do opisanego w przykładzie I wprowadzając w sposób ciągły do reaktora następujące reagenty: chlorek winylu, chlorek etylu, (w ilości 20% wagowych względem monomeru), wodoronadtlenek kumenu (w ilości 3,0% wagowych względem monomeru), dwutlenek siarki (w ilości 1,27% wagowych względem monomeru), metanolan magnezu (w ilości 0,854% wagowych względem monomeru) postaci 12% roztworu w alkoholu metylowym.

Temperatura polimeryzacji wynosiła -40°C, zaś czas przebywania reagentów w reaktorze wynosił 90 min. Stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku kumenu wynosił 1, a stosunek molowy (R-O)-/SO₂ wynosił 1. Stopień przemiany reakcji polimeryzacji wyniósł 9,5%.

Otrzymany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	0,8
— stopień syndiotaktyczności	2,30
— wartość Tg, °C	107

Tablica 4

Rozpuszczalnik	Stężenie SO ₂ %	Stężenie alkoholu magnezu % wag.	Stopień przemiany %	Graniczna liczba lepkościowa dl/g	Wartość Tg °C	Stopień syndiotaktyczności	MGS mval na 1 kg polimeru	Siarka g/kg polimeru
Acetonitryl	7,3	4,9	9,1	1,07	105	2,1	36,5	1,142
Dwu-chloro-etan	9,6	6,5	8,9	1,02	106	2,05	39,5	1,232
Octan metylu	29,8	20	9,0	1,05	104	2,2	38,0	1,187
Czterowodorfuran	31,2	21	8,7	1,05	105	2,1	38,0	1,187

— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	52,7
— barwa:	PI 98
	B 92
— stabilność cieplna: Δ PI	3
	Δ B 13

Przykład XI. Prowadząc doświadczenie analogiczne do opisanego w przykładzie IX wprowadzano w sposób ciągły do reaktora polimeryzacyjnego następujące reagenty: chlorek winylu, chlorek etylu, (w ilości 20% wagowych względem monomeru), wodoronadtlenek kumenu (w ilości 2,53% wagowych względem monomeru), dwutlenek siarki (w ilości 2,7% wagowych względem monomeru), metanolan magnezu (w ilości 1,82% wagowych względem monomeru, w postaci 12% roztworu w alkoholu metylowym).

Stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku kumenu wynosił 2,5, zaś stosunek molowy $(R-O)/SO_2$ wynosił 1. Czas przebywania reagentów w reaktorze wynosił 30 min., a temperatura polimeryzacji wynosiła $-40^\circ C$.

Stopień przemiany reakcji polimeryzacji wyniósł 12%, a otrzymany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	0,86
— stopień syndiotaktyczności	2,3
— wartość T_g , $^\circ C$	109
— siarka, g/kg suchego polimeru	1,525
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	48,8
— barwa:	PI 97,5
	B 91,5
— stabilność cieplna: Δ PI	4,5
	Δ B 15

Przykład XII. Wykonując doświadczenie analogicznie do opisanego w przykładzie IX wprowadzano do reaktora polimeryzacyjnego w sposób ciągły następujące reagenty: chlorek winylu, wodoronadtlenek kumenu (0,01% wagowych), dwutlenek siarki (0,022% wagowych), metanolan magnezu (0,148% wagowych) w postaci 12% roztworu w alkoholu metylowym.

Stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku kumenu wynosił 5, zaś stosunek molowy $(R-O)/SO_2$ wynosił 1. Czas przebywania reagentów w reaktorze wynosił 480 min., a temperatura polimeryzacji wynosiła $-20^\circ C$. Stopień przemiany reakcji polimeryzacji wyniósł 2,5%, a otrzymany polimer posiadał następującą charakterystykę:

— graniczna liczba lepkościowa dl/g	0,90
— stopień syndiotaktyczności	1,85
— wartość T_g , $^\circ C$	102
— MGS, milirównoważniki na 1 kg suchego polimeru	45,5
— siarka, g/kg suchego polimeru	1,41
— barwa:	PI 99
	B 94
— stabilność cieplna: Δ PI	2,5
	Δ B 11

Przykład XIII. Prowadząc doświadczenie analogicznie do opisanego w przykładzie I, do reaktora szklanego o pojemności 2690 ml wprowadzano w sposób ciągły następujące ilości reagen-

tów: 1345 g/godz. chlorku winylu, 13,45 g/godz. akrylanu metylu, 1,345 g/godz. wodoronadtlenku kumenu, 1,412 g/godz. dwutlenku siarki i 0,948 g/godz. metanolanu magnezu w postaci 12% roztworu w alkoholu metylowym.

Temperatura reakcji polimeryzacji wynosiła $-30^\circ C$, a jej stopień przemiany wyniósł 8,50%. Uzyskany w ten sposób kopolimer zawierający skopolimeryzowany akrylan metylu w ilości 7% wagowych posiadał graniczną liczbę lepkościową wynoszącą 1,20 dl/g.

Przez podwojenie ilości wprowadzanego akrylanu metylu uzyskano kopolimer zawierający 13% wagowych akrylanu metylowego.

Przykład XIV. Powtórzono doświadczenie opisane w przykładzie XII wprowadzając jako monomer 1345 g/godz. chlorku winylu i 40,35 g/godz. octanu winylu. Stopień przemiany reakcji polimeryzacji wyniósł 3,0%. Uzyskany w ten sposób kopolimer zawierał 3% wagowych skopolimeryzowanego octanu winylu i posiadał graniczną liczbę lepkościową 1,00 dl/g.

Przykład XV. 0,150 g wodoronadtlenku kumenu, 0,158 g dwutlenku siarki i 0,101 g metanolanu magnezu w postaci 12% roztworu w alkoholu metylowym dodawano w ciągu 1 godziny do intensywnie mieszanej mieszaniny 98 g chlorku winylu i 2 g akrylanu metylu utrzymywanej w temperaturze $-30^\circ C$. Temperaturę tę utrzymywano za pomocą kąpieli termostatycznej.

Proces polimeryzacji rozpoczął się natychmiast i powstający polimer stopniowo wypadał z roztworu. Mieszanie przerwano po upływie 2 godzin i kopolimer oddzielono przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do wodnego roztworu NaOH o pH = 10. Otrzymano 6 g kopolimeru zawierającego 13% skopolimeryzowanego akrylanu metylu i charakteryzującego się graniczną liczbą lepkościową wynoszącą 1 dl/g. Zawartość milirównoważników siarki w postaci jednowartościowych grup sulfonowych na 1 kg suchego kopolimeru wynosiła 39,2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia polimeryzacji blokowej chlorku winylu lub chlorku winylu w mieszaninie z jednym lub więcej, zdolnych do polimeryzacji nienasyconych monomerów etylenowych w ilości do 50% wagowych, w temperaturze poniżej $0^\circ C$, korzystnie w obecności niewielkiej ilości nieaktywnego związku organicznego, ciekłego w temperaturze polimeryzacji i rozpuszczającego lub rozcieńczającego zawieszinę reakcyjną, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności układu katalitycznego składającego się z wodoronadtlenku organicznego, dwutlenku siarki i co najmniej jednego alkoholu o wzorze $(R-O)_mMe$, w którym R oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 1–6 atomów węgla, Me oznacza atom metalu pierwszej lub drugiej grupy, lub atom glinu, a n może mieć wartość 1, 2 lub 3 w zależności od wartościowości metalu, w którym to układzie stężenie wodoronad-

tlenku organicznego wynosi 0,01—3% wagowych w odniesieniu do monomeru lub monomerów, przy czym stosunek dwutlenku siarki do wodoronadtlenków organicznych wynosi od 15:1 do 1:15, natomiast stosunek $(R-O)-SO_2$ nie przekracza 2.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się układ katalityczny o stosunku molowym $(R-O)-SO_2$ w granicach między 0,70 i 1,8.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy $(R-O)-SO_2$ zawiera się w granicach między 0,85 i 1,5.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol sodowy.

5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol potasowy.

6. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol magnezowy.

7. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol cynkowy.

8. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol glinowy.

9. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się metanol sodowy, lub etanol sodowy.

10. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się metanol potasowy lub etanol potasowy.

11. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się metanol magnezu lub etanol magnezu.

12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że alkohol wprowadza się w postaci roztworu w alkoholu alifatycznym o 1—5 atomach węgla, zwłaszcza w alkoholu metylowym lub etylowym.

13. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**,

że alkohol wprowadza się wraz z dwutlenkiem siarki w roztworze rozpuszczalnika należącego do grupy związków: alkohole alifatyczne o 1—5 atomach węgla, nityle alifatyczne, chloropochodne alifatyczne, estry i czterowodorofuran.

14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że stosuje się alkohole w ilości 0,01% do 5% wagowych w odniesieniu do monomerów.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się alkohole w ilości 0,03 do 1% wagowych w odniesieniu do monomerów.

16. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że organiczny wodoronadtlenek stosuje się o stężeniu wynoszącym 0,01% do 0,4% wagowych w odniesieniu do wprowadzonych monomerów.

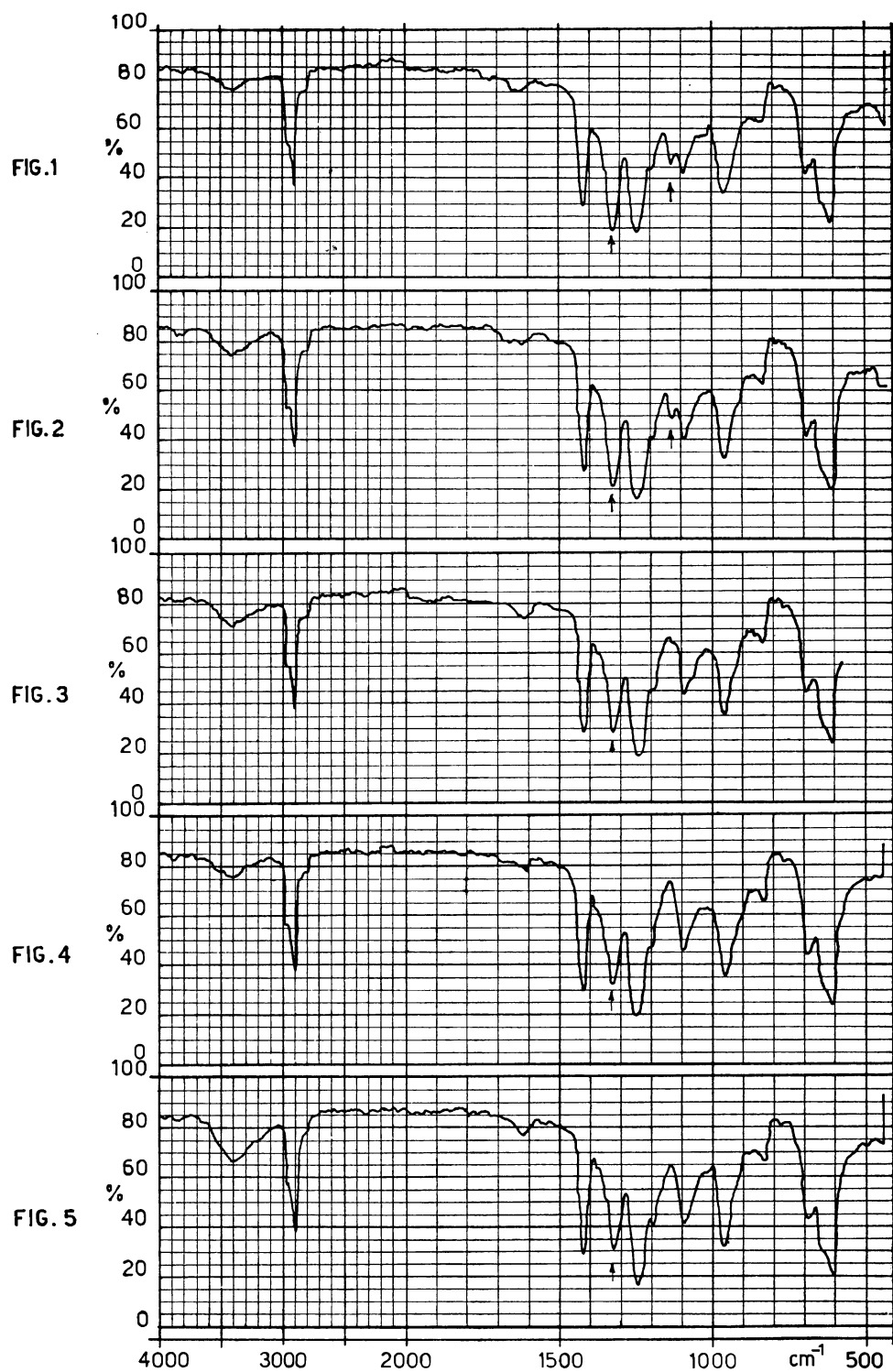
17. Sposób według zastrz. 1—17, **znamienny tym**, że jako wodoronadtlenek organiczny stosuje się wodoronadtlenek kumenu lub wodoronadtlenek III-rzęd. butylu.

18. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku organicznego zawarty jest w granicach między 0,5:1 i 10:1.

19. Sposób według zastrz. 19 i 20, **znamienny tym**, że ilość dwutlenku siarki nie przekracza 3% wagowych ilości monomerów.

20. Sposób według zastrz. 1—21, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze poniżej 0°C, a zwłaszcza w temperaturze zawartej w granicach -10°C i -70°C.

21. Sposób według zastrz. 1—22, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności rozcieńczalnika, a zwłaszcza w obecności chlorowcowanych węglowodorów nasyconych, korzystnie chlorku metylu, chlorku etylu lub dwuchloroetanu.



ERRATA

Łam 12, wiersz 1
jest: wodorotlenku
powinno być: wodoronadtlenku