

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101372

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.05.75 (P. 180171)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl². C08F 236/10
C08F 4/46

Twórcy wynalazku: Valentin Pavlovich Shatalov, Vladimir Stefanovich Glukhóvskoi, Jury Alexandrovich Litvin, Leonid Vasilievich Kovtunenکو, Innesa Jusufovna Kirchevskaya, Yakov Moiseevich Rozinoer, Nadezhda Konstantinovna Kashkina, Vyacheslav Gavrilovich Fil, Gennady Mikhailovich Tolstopyatov, Gennady Nikolaevich Petrov, Sergei Mikhailovich Krasilnikov, Nikolai Fedorovich Kovalev, Galina Vasilievna Kholodnitskaya, Alexandr Julievich Shteinbok

Uprawniony z patentu: Valentin Pavlovich Shatalov, Woroneż; Vladimir Stefanovich Glukhóvskoi, Woroneż; Jury Alexandrovich Litvin, Woroneż; Leonid Vasilievich Kovtunenکو, Woroneż; Innesa Jusufovna Kirchevskaya, Woroneż; Yakov Moiseevich Rozinoer, Woroneż; Nadezhda Konstantinovna Kashkina, Woroneż; Vyacheslav Gavrilovich Fil, Woroneż; Gennady Mikhailovich Tolstopyatov, Leningrad; Gennady Nikolaevich Petrov, Leningrad; Sergei Mikhailovich Krasilnikov, Leningrad; Nikolai Fedorovich Kovalev, Leningrad; Galina Vasilievna Kholodnitskaya, Leningrad; Alexandr Julievich Shteinbok, Woroneż; (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania, wykazujących łańcuch węglowy statystycznych kopolimerów sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wykazujących łańcuch węglowy statystycznych kopolimerów sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych.

Wymienione statyczne kopolimery dienów i związków winyloaromatycznych, a w szczególności statystyczne kopolimery butadienowo-styrenowe, otrzymywane w roztworze w obecności katalizatorów na osnowie litu, odznaczają się dużą czystością, wysoką zawartością części węglowodorowej (98–99%), nieobecnością rozgałęzień i dobrą mikrostrukturą. Gumy otrzymywane na podstawie takich kopolimerów, wykazują dobre własności dynamiczne, wysoką odporność na ścieranie i doskonałą mrozoodporność. Zespół takich cech sprawia, że

wykazujące łańcuch węglowy, statystyczne, kopolimery wytwarzane w roztworze, są przyszłościowym materiałem do produkcji opon, artykułów technicznych z gumy i obuwia gumowego. Wyroby wytwarzane z takich statystycznych kopolimerów pod względem odporności na pękanie i wytwarzanie ciepła, nie ustępują wyrobom z kauczuku naturalnego. Trwałość opon, wykonanych na przykład ze statystycznego kopolimeru butadienowo-styrenowego jest o 8–10% wyższa, niż trwałość opon wykonanych z mieszaniny emulsyjnego kauczuku butadienowo-styrenowego i cis-polibutadienu (odpowiednio z proporcji wagowej (60 : 40)). Dzięki wysokim wskaźnikom dielektrycznym, wykazujące łańcuch węglowy, statystyczne kopolimery znajdują szerokie zastosowanie w produkcji kabli. Ponadto, kopolimery te wykorzystuje się w produkcji dyspersji lateksopodobnych, gum piankowych i do modyfikacji tworzyw sztucznych.

Wiadomo, że związki litoorganiczne można stosować w charakterze katalizatorów podczas kopolimeryzacji sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych. Jednak w obecności samych tylko litoorganicznych związków reaktywności dienowych i winyloaromatycznych monomerów różnią się znacznie, co powoduje powstawanie polimerów blokowych. Podczas kopolimeryzacji, przykładowo, butadienu ze styrenem w roztworze węglowodoru alifatycznego, cykloalifatycznego lub aromatycznego w obecności alkilów litowych, niezależnie od temperatury, najpierw polimeryzuje butadien z niewielką ilością styrenu. Później, kiedy wyczerpie się główna ilość butadienu zaczyna polimeryzować styren.

Współczynniki reaktywności kopolimeryzacji monomerów wynoszą dla butadienu 20 i dla styrenu 0,05. Zjawisko to zachodzi także i podczas polimeryzacji innych par dienowych i winyloaromatycznych monomerów.

Do celów technicznych, jak wiadomo, niezbędny jest polimer nie z blokowym, a ze statystycznym rozmieszczeniem monomerów dienowych i winyloaromatycznych wzdłuż łańcucha makromolekuły.

Znane są sposoby prowadzenia procesów kopolimeryzacji z zastosowaniem katalizatorów litoorganicznych w obecności dodatków hamujących tworzenie się bloków. W charakterze dodatków sprzyjających nieuporządkowanemu rozłożeniu segmentów monomerycznych stosuje się na przykład etery, tioetery, trzeciorzędowe aminy, fosforyny, tiofosforyny, amidofosforyny, związki organiczne z kilkoma atomami tlenu i azotu, oraz cały szereg związków będących donorami elektronów. Chociaż zastosowanie tych związków sprzyja statystycznemu rozłożeniu segmentów monomerycznych wzdłuż łańcucha polimeru, jednak prowadzą one do znacznego zwiększenia ilości wiązań 1,2 i/lub 3,4 w dienowej części kopolimeru (na przykład, w obecności dioksanu lub tetrahydrofuranu tworzy się do 50–60% wiązań 1,2 w butadienowej części łańcucha i do 25–30% wiązań 3,4 w izoprenowej części łańcucha), co z kolei prowadzi do zmniejszenia własności elastycznych, zmniejszenia mrozoodporności wyrobów wykonanych na ich bazie, oraz do zwiększenia ścieralności gum. Kopolimery z taką strukturą nie mogą znaleźć szerokiego zastosowania w produkcji opon gumowych, wyrobów technicznych itd.

Znany jest sposób wytwarzania, wykazujących łańcuch węglowy, statystycznych kopolimerów sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych w roztworze węglowodoru. Sposób ten prowadzi się w temperaturze $-80 + 150^{\circ}\text{C}$ w obecności katalizatora, który stanowią związki o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{Li})_x$, w którym R oznacza rodnik węglowodorowy o 1–20 atomach węgla, x oznacza liczbę całkowitą 1–4, a także w obecności dodatku stanowiącego organiczny związek zawierający metal. Do takich związków zalicza się np. związek o wzorze $\text{R}'\text{M}$, o wzorze $\text{R}'(\text{YM})_n$ lub o wzorze 4 w których to wzorach R' oznacza rodnik węglowodorowy o 1–20 atomach węgla, M oznacza atom sodu, potasu, rubidu lub cezu, n oznacza liczbę całkowitą 1–3, Y oznacza atom tlenu lub siarki a R'' oznacza rodnik węglowodorowy o 4–20 atomach węgla.

W charakterze rozpuszczalnika kopolimeryzacji stosuje się alifatyczne, aromatyczne i cykloalifatyczne węglowodory. W rezultacie otrzymuje się roztwór kopolimeru, do którego wprowadza się antyutleniacz. Później oddziela się produkt docelowy na znanej drodze. Według tego sposobu otrzymuje się statystyczne kopolimery, wykazujące łańcuch węglowy o nieznacznej zawartości winylowych i/lub propenylowych segmentów w dienowej części łańcucha. Do wad omówionego sposobu należy to, że organiczne związki metali alkalicznych o wzorach podanych wyżej, są słabo rozpuszczalne w alifatycznych, aromatycznych i cykloalifatycznych węglowodorach. Istnieje konieczność uprzedniego ich zdyspergowania w tych rozpuszczalnikach. Ponadto, powstaje trudność magazynowania i dokładnego dozowania dyspersji podczas wprowadzania jej do układu reakcyjnego, a w szczególności podczas realizowania procesu polimeryzacji ciągłej. Produkty rozkładu organicznych związków metali alkalicznych, zawierających tlen i siarkę, są lotne. Zanieczyszczają one zawracany rozpuszczalnik i są zatrzymywane katalizatora. Powoduje to konieczność dodatkowych nakładów na oczyszczenie rozpuszczalnika. Ponadto, produkty rozkładu organicznych związków metali alkalicznych zawierających tlen i siarkę, przykładowo, niższe alkohole, podczas oddzielania produktu docelowego ogólnie przyjętymi metodami, mogą częściowo rozpuszczać się w wodzie i zanieczyszczać wodę ściekową.

Celem niniejszego wynalazku jest wyeliminowanie wskazanych niedogodności.

Za podstawę wynalazku przyjęto zagadnienie opracowania takiego sposobu wytwarzania wykazujących łańcuch węglowy, statystycznych kopolimerów sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych na

drodze kopolimeryzacji sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych w środowisku węglowodorowego rozpuszczalnika w temperaturze od -30 do $+150^{\circ}\text{C}$ w obecności katalizatora, stanowiącego lit lub związki litoorganiczne o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{Li})_x$, w którym R oznacza rodnik węglowodorowy a x oznacza liczbę całkowitą 1–4, oraz w obecności dodatku, stanowiącego organiczny związek zawierający metal (mianowicie zawierający) metale alkaliczne Na, K, Rb lub Cs, aby poprzez dobranie odpowiedniego dodatku, było zapewnione statystyczne rozmieszczenie sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych wzdłuż łańcucha polimeru, a przy tym aby nie skomplikowała się technologia wytwarzania i oddzielania produktu docelowego.

Cel ten osiąga się w sposobie według wynalazku, polegającym na tym, że jako dodatek stosuje się produkt działania wskazanych metali alkalicznych lub ich wodorotlenków na sprzężone dienowe homopolimery lub kopolimery zakończone grupami hydroksylowymi, wykazujące ciężar cząsteczkowy 500–5000, lub stosuje się związki o ogólnym wzorze $\text{R}_1(\text{M})_y$, gdzie M oznacza atom podanego wyżej metalu alkalicznego, a R_1 oznacza liczbę 1–10 a R_1 oznacza ugrupowanie o ogólnych wzorach 1–3, w których to wzorach 1–3 symbol n oznacza liczbę całkowitą 1–5 a m oznacza liczbę całkowitą 4–100, przy czym omówiony dodatek wprowadza się w ilości 0,005–2,5 mola na 1 mol aktywnego litu.

W charakterze sprzężonego dienu można stosować na przykład dieny, zawierające od 4 do 12 atomów wodoru, a w szczególności butadien-1,3, izopren, pentadien-1,3; 2,3-dwumetylobutadien, 2-metylopentadien-1,3; heksadien-2,5, 2-fenylobutadien-1,3 lub 1-fenylobutadien-1,3. Korzystnie jako sprzężony dien stosuje się butadien-1,3 izopren lub pentadien-1,3.

W charakterze związku winyloaromatycznego można stosować przykładowo związki o 8–20 atomach węgla, zawierające przynajmniej jedną grupę winylową związaną z atomem węgla w pierścieniu aromatycznym, takie jak styren, 3-metylo-styren, 3,5-dwuetylostyren, 4-fenylostyren, winylonaftalen, 8-fenylo-1-winylnaftalen i inne.

Korzystnie stosuje się styren, 3-metylostyren, winylonaftalen.

W charakterze węglowodorowego rozpuszczalnika można stosować alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne węglowodory i ich mieszaniny, na przykład izopentan, heksan, heptan oktan, heksanową i heksanowo-heptanową frakcję ropy naftowej, cykloheksan, metylocykloheksan, benzen, toluen, ksylen, etylobenzen izopropylobenzen, mieszaninę cykloheksanu i heksano-heptanowej frakcji ropy naftowej, mieszaninę toluenu i heksano-heptanowej frakcji ropy naftowej i inne. Udział rozpuszczalnika w mieszaninie reakcyjnej może się zmieniać od 50 do 95% wagowych w zależności od warunków prowadzenia procesu.

W charakterze katalizatora stosuje się bądź to metaliczny lit w postaci drobnych granulek, bądź też i litoorganiczne związki o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{Li})_x$, w którym R oznacza rodnik węglowodorowy a x oznacza liczbę całkowitą 1–4, takie jak metylolit, etylolit, n-butyloit, II-rzęd.-butylolit, III-rzęd.-butylolit, fenyloit, naftylolit, toluilit, cykloheksylolit, 1,6-dwulitonaftalen, 1,3,5-trójlitocykloheksan, 1,2,4,6-czterolitocykloheksan, dwulitopolibutadien o stopniu polimeryzacji butadienu równym 4–10 dwulitopolizopren, dwulitopolistyren i inne. Lit lub związek litoorganiczny stosuje się korzystnie w ilości 0,2–50 milimoli na 100 g mieszaniny monomerów wyjściowych, w zależności od tego, jaki ciężar cząsteczkowy kopolimeru należy otrzymać.

Stosowane w przedstawionym sposobie dodatki związków organicznych, zawierających metale alkaliczne, K, Na, Rb lub Cs, mogą być dwóch typów.

W charakterze dodatku pierwszego typu-typu alkoholanu stosuje się produkty wzajemnego działania Na, K, Rb, Cs, lub wodorotlenków tych metali na polidienole. np. produkty działania wodorotlenków Na, K, Rb, lub Cs na polibutadienodiol o ciężarze cząsteczkowym 500–5000. Analogicznie produkty można otrzymać w wyniku reakcji polibutadienodiolu i Na, K, Rb, Cs, a także na drodze reakcji poliizoprenodiolu lub kopolimerycznego diolu (na przykład kopolimeru izoprenu i butadienu) o ciężarze cząsteczkowym 500–5000 z tymi metalami lub ich wodorotlenkami.

W charakterze dodatku drugiego typu – związków metalopoliarylenoalkilowych stosuje się produkty reakcji Na, K, Rb, Cs ze związkami poliarylenoalkilowymi o ciężarze cząsteczkowym 600–18000, na przykład z polidwufenyloetylenem, polidwufenylopropylenem, polidwufenylobutadienem, polinaftyloetylenem, polinaftylopropylenem, polinaftyloamylenem, poliantracenoetylenem i innymi. Dodatki te wprowadza się w ilości 0,005–2,5, a korzystnie w ilości 0,01–0,5 mola na 1 mol aktywnego litu. Pod pojęciem aktywnego litu w wypadku stosowania wspomnianego wyżej związku litoorganicznego o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{Li})_x$, należy rozumieć lit związany bezpośrednio z węglem i stanowiący ośrodek polimeryzacji.

W przypadku zastosowania metalicznego litu w postaci drobnych granulek, aktywny lit oznacza tę ilość litu, która reaguje z monomerem, odrywając się od powierzchni metalu w postaci związku $(\text{Li})_2$ R i przechodzi do roztworu węglowodoru, stając się ośrodkiem dalszego wzrostu łańcucha. Ilość tego litu, uwarunkowana jest ogólną powierzchnią granulek, ich stężeniem, szybkością mieszania, stężeniem monomerów w roztworze,

temperaturą prowadzenia procesu itd. Dla każdego konkretnego procesu ilość aktywnego litu może być określona tylko na podstawie specjalnych zależności, lub też z ciężaru cząsteczkowego otrzymywanego kopolimeru według równania:

$$Li = \frac{2a}{Ccz} \text{ moli/litr,}$$

w którym a oznacza ilość kopolimeru w gramach w 1 litrze mieszaniny reakcyjnej po zakończeniu polimeryzacji, a Ccz oznacza ciężar cząsteczkowy kopolimeru.

Stosowane w omawianym sposobie dodatki są rozpuszczalne w alifatycznych, cykloalifatycznych i aromatycznych węglowodorach, można je długo przechowywać w nieobecności wilgoci i tlenu, są łatwe do dozowania i homogenicznie rozprowadzają się w środowisku reakcji, oraz sprzyjają statystycznemu rozmieszczeniu segmentów monomerów wzdłuż łańcucha polimeru.

Produkty rozkładu dodatków stanowią nietlne, nierozpuszczalne w wodzie substancje, pozostające całkowicie w kopolimerze. Mieszają się one dobrze z kopolimerem i mogą pełnić rolę plastyfikatorów. Z drugiej strony, nie zachodzi zanieczyszczenie produktami rozkładu zawracanego rozpuszczalnika i wód ściekowych. Zmniejszają się wydatki na końcowe oczyszczenie rozpuszczalnika i wód ściekowych.

Zmieniając stosunek molowy dodatku, zawierającego metal i litu lub związku litoorganicznego można w szerokich granicach zmieniać współczynniki reaktywności kopolimeryzacji dienowych i winyloaromatycznych monomerów przy ich kopolimeryzacji i otrzymywać statystyczne kopolimery o różnorodnym, z góry zadany rozmieszczeniu segmentów monomerów wzdłuż łańcucha makrocząsteczki.

Podczas kopolimeryzacji, na przykład, butadienu i styrenu, w obecności dodatków zawierających potas, całkowite zrównanie współczynników reaktywności kopolimeryzacji występuje już przy stosunku molowym $\frac{K}{Li} = 0,05-0,1$ w przypadku stosowania dodatków typu alkoholowego i $\frac{K}{Li} = 0,2-0,3$ w przypadku stosowania związków poliarylenoalkilowych zawierających potas. Skład kopolimeru przy dowolnym stopniu konwersji równy jest składowi mieszaniny wyjściowej (tablica 1), tj. szybkości włączania obydwu monomerów w łańcuch polimeru są dla obu składników zbliżone.

Tablica 1

Zawartość styrenu w wyjściowej mieszaninie w % wagowych	Sumaryczna konwersja monomerów, w % wagowych	Zawartość styrenu w kopolimerze w % wagowych
30,8	24,2	31,0
30,0	26,4	32,5
50,3	26,0	50,0
65,6	29,0	65,0

Technologia procesu otrzymywania wykazujących łańcuch węglowy, statystycznych kopolimerów sprzężonych dienów i winyloaromatycznych monomerów jest prosta i realizuje się ją w następujący sposób.

Proces kopolimeryzacji monomerów można prowadzić w sposób okresowy lub ciągły. Proces realizuje się w aparacie wyposażonym w mieszadło, płaszcz do nagrzewania i chłodzenia, urządzenia do ładowania składników i wyładowania roztworu kopolimeru.

Na wstępie usuwa się z aparatu wilgoć i tlen. Węglowodorowy rozpuszczalnik, monomery – dienowy i winyloaromatyczny, lit lub związek litoorganiczny i dodatek, w zadanych proporcjach, podaje się do aparatu w atmosferze gazu obojętnego (azot, argon). Katalizator i dodatek można wprowadzać, bądź oddzielnie, lub w postaci wcześniej przygotowanej mieszaniny.

Zawartość aparatu mieszając ogrzewa się do zadanej temperatury wybranej z zakresu $-30-+150^{\circ}\text{C}$ (korzystnie $+20^{\circ}\text{C} - +100^{\circ}\text{C}$) i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu kilku godzin. Po zakończeniu kopolimeryzacji do roztworu kopolimeru wprowadza się antyutleniacz, a następnie kopolimer wydzielą się z roztworu ogólnie znanymi metodami, np. wytrącaniem za pomocą alkoholu, metodą oddestylowywania z parą wodną (destylacja rozpuszczalnika z parą wodną) lub metodą bezwodnej destylacji.

Podczas prowadzenia procesu w sposób ciągły rozpuszczalnik i monomery w postaci wcześniej przygotowanej mieszaniny, lub też oddzielnych strumieni, poddaje się do baterii składającej się z kilku aparatów. Tam też ciągle podaje się katalizator i dodatek bądź oddzielnymi strumieniami, bądź w postaci wcześniej sporządzonej

mieszaniny. Otrzymaną mieszaninę, po przejściu przez całą baterię w zadanej temperaturze wyprowadza się w sposób ciągły z układu. Do otrzymanego roztworu kopolimeru wprowadza się antyutleniacz, po czym kopolimer wydziela się z roztworu dowolną, ogólnie znaną metodą.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, ładuje się 500 ml cykloheksanu i 0,8 g metalicznego potasu. Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 65°C a w ciągu 10–15 minut dyspergowania powoli dodaje się roztwór kopolimeru izoprenu i butadienu zakończonego grupami hydroksylowymi, o ciężarze cząsteczkowym 3000 (50 g kopolimeru w 100 ml cykloheksanu). Następnie otrzymaną mieszaninę dodatkowo miesza się ogrzewając ją nadal w ciągu 3–5 godzin i chłodzi. Otrzymuje się lepki jednorodny roztwór o zawartości potasu 0,032 grama równoważnika/litr.

W aparacie ze stali nierdzewnej o pojemności 6 litrów, wyposażonym w mieszadło i płaszcz do nagrzewania i chłodzenia, wytwarza się próżnię i napełnia azotem. Do aparatu w strumieniu azotu ładuje się 3200 g cykloheksanu, 120 g styrenu, 360 g butadienu, 4,0 milimola butylolitu (w postaci 0,5 molowego roztworu w heksanie i 0,24 milimola produktu reakcji metalicznego potasu z płynnym kopolimerem izoprenu i butadienu zakończonym grupami hydroksylowymi, którego syntezę podano wyżej. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, mieszając i pobierając próbki do kontroli przebiegu procesu. Po zakończeniu procesu, kopolimer wytrąca się alkoholem, suszy się na gorących walcach i wprowadza do kopolimeru antyutleniacz. Otrzymuje się 440 g kopolimeru. Kopolimer nie zawiera styrenu blokowego. Obecność blokowego styrenu określono metodą utleniania roztworu kopolimeru w toluenie kwasem osmowym, w obecności wodoronadtlenku trzyczęściowego butylu według Kalthoffa (Polym. Sci, 1946 v 1 p 429). Graniczna liczba lepkościowa kopolimeru (toluen, 25°C wynosi 1,8, lepkość według Mooneya (ML – 4 – 100°C) odpowiada liczbie 62, a temperatura zeszklenia wynosi –72°C. Struktura dienowej części kopolimeru:

wiązania cis – 1,4	– 44,9%
wiązania trans-1,4	– 42,5%
wiązania 1,2	– 12,6%

Zawartość styrenu związanego w kopolimerze na różnym stopniu konwersji monomerów przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Czas od rozpoczęcia kopolimeryzacji w min.	Sumaryczna konwersja monomerów w % wagowych	25 nD kopolimeru	Zawartość związanego styrenu w kopolimerze w % wagowych
5	21,0	1,5355	24,9
10	40,0	1,5357	24,0
15	55,0	1,5355	24,9
30	81,0	1,5360	25,0
120	100,0	1,5360	25,0

Przykład II. Do kolby okrągłodennej ładuje się 400 ml tetradekanu 50 g polimeru polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi, o ciężarze cząsteczkowym 500 oraz 10 g sproszkowanego KOH. Zawartość kolby utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 12 godzin przepuszczając ciągle argon w celu usunięcia tworzącej się wody. Następnie otrzymaną mieszaninę chłodzi się i dekantuje znad osadu ługu. Otrzymuje się homogeniczny lepki roztwór o zawartości potasu 0,08 g gramorównoważnika/litr.

W aparacie o objętości 6 litrów, wyposażonym w mieszadło i płaszcz, wytwarza się próżnię i napełnia azotem. Do aparatu, w strumieniu azotu ładuje się 20 g metalicznego litu w postaci granulek (d = 5 mm, l = 6–7 mm). Granulki przemywa się cykloheksanem. Następnie do aparatu w strumieniu azotu ładuje się 3200 g cykloheksanu, 120 g styrenu, 360 g butadienu i 0,48 milimola produktu wzajemnego oddziaływania wodorotlenku potasowego i polibutadienu, którego syntezę opisano wyżej. Otrzymaną mieszaninę mieszając ogrzewa się w temperaturze 60°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Po zakończeniu procesu, do roztworu

kopolimeru wprowadza się antyutleniacz i oddziela się kopolimer na drodze bezwodnej destylacji. Otrzymuje się 470 g kopolimeru. Kopolimer nie zawiera styrenu i posiada następującą strukturę części dienowej:

wiązania cis – 1,4	– 44,9%
wiązania trans – 1,4	– 42,3%
wiązania – 1,2	– 12,8%

Wykazuje on graniczną liczbę lepkościową (toluen, 25°C) równą 1,8, lepkość według Mooneya (ML – 4 – 100°C) równą 57, oraz temperaturę zeszklenia równą – 75°C.

Przykład III. Do aparatu, przygotowanego tak, jak opisano w przykładzie I, ładuje się w strumieniu argonu 20 g metalicznego litu w postaci granu (d = 5 mm, l = 6–7 mm). Granule przeemywa się cykloheksanem. Następnie do aparatu ładuje się w strumieniu argonu 3200 g cykloheksanu 120 g styrenu, 360 g butadienu i 1 milimol produktu reakcji metalicznego sodu z poliizoprenodiolem o ciężarze cząsteczkowym 3000 (otrzymanego w warunkach analogicznych jak w przykładzie I). Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 150°C w ciągu 3 godzin, mieszając ją. Kopolimer wytrąca się z roztworu alkoholem, suszy go na gorących walcach i wprowadza się do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 430 g kopolimeru. Kopolimer zawiera 24,0% wagowych związanego styrenu, blokowy kopolimer styrenu w kopolimerze stanowi 0,5% wagowych. Struktura dienowej części kopolimeru:

wiązania cis – 1,4	– 34,1%
wiązania trans – 1,4	– 39,1
wiązania – 1,2	– 26,8%

Wykazuje on graniczną liczbę lepkościową (toluen 25°C) równą 1,7.

Przykład IV. Do aparatu przygotowanego tak samo jak w przykładzie I, ładuje się heksano – heptanową frakcję ropy naftowej w ilości 3200 g, 120 g styrenu, 360 g butadienu, 4,5 milimola butylolitu i 0,3 milimola produktu reakcji wodorotlenku potasu i kopolimeru butadienu i izoprenu, zakażonego grupami hydroksylowymi o ciężarze cząsteczkowym 5000 (syntetyzowanego w warunkach analogicznych jak w przykładzie II). Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 55°C i mieszając utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Kopolimer wytrąca się alkoholem, suszy na gorących walcach i wprowadza się do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 450 g kopolimeru. Kopolimer zawiera 24,5% wagowych związanego styrenu, nie zawiera polimeru blokowego i posiada następującą strukturę części dienowej:

wiązania trans – 1,4	– 41,0%
wiązania cis – 1,4	– 46,5%
wiązania 1,2	– 12,5%

Wykazuje on graniczną liczbę lepkościową (toluen, 25°C) równą 2,1 oraz lepkość według Monney'a (ML – 4 – 100°C) równą 85.

Przykład V. Do aparatu przygotowanego analogicznie jak w przykładzie I ładuje się 3200 g toluenu, 430 g styrenu, 50 g izoprenu. Zawartość aparatu chłodzi się w temperaturze – 30°C i dodaje 1 milimol 1,6-dwulitonafalenu i 2,5 milimola produktu reakcji metalicznego rubidu i kopolimeru izoprenu i butadienu, zakończonych grupami hydroksylowymi o ciężarze cząsteczkowym 2500 (syntetyzowanego w warunkach analogicznych jak w przykładzie I). Otrzymaną mieszaninę mieszając utrzymuje się w temperaturze – 30°C w ciągu 3 godzin. Kopolimer wytrąca się z roztworu za pomocą alkoholu, suszy się na gorących walcach i wprowadza do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 210 g kopolimeru. Wykazuje on graniczną liczbę lepkościową (toluen, 25°C) równą 0,5.

Przykład VI. Do aparatu przygotowanego tak, jak w przykładzie I ładuje się 3200 g mieszaniny cykloheksanu i heksanoheptanowej frakcji ropy naftowej odpowiednio (w proporcjach wagowych 75 : 25), 50 g winylotoluenu, 430 g trans-pentadienu-1,3, 1,5 milimola 1, 2, 4, 6-tetralitocykloheksanu i 0,03 milimola produktu reakcji polibutadienu o ciężarze cząsteczkowym 5000 i metalicznego cezu (otrzymanego w warunkach analogicznych jak w przykładzie I). Zawartość aparatu ogrzewa się w temperaturze 80°C utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 6 godzin, mieszając ją. Otrzymany kopolimer wytrąca z roztworu za pomocą alkoholu, suszy na gorących walcach i wprowadza do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 420 g kopolimeru. Zawartość związanego winylotoluenu w kopolimerze wynosi 10% wagowych, przy czym kopolimer nie zawiera blokowego winylotoluenu. Kopolimer wykazuje graniczną liczbę lepkościową (toluen, 25°C) równą 1,6.

Przykład VII. Do aparatu, przygotowanego analogicznie jak w przykładzie I, ładuje się 3200 g heptanu, 120 g styrenu, 360 g butadienu, 4,2 milimola n-butylolitu i 1,17 milimola polidwufenyloetylopotasu (ciężar cząsteczkowy polidwufenyloetylu równy 600 (w roztworze benzenu) molowy stosunek $\frac{K}{Li} = 0,28$). Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C, a następnie mieszając utrzymuje w tej temperaturze

w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu procesu kopolimer wytrąca się z roztworu alkoholem, suszy na gorących walcach i wprowadza do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 460 g kopolimeru, który zawiera 25% wagowych związanego styrenu i posiada następującą strukturę części butadienowej:

wiązania cis – 1,4	– 46,0%
wiązania trans – 1,4	– 39,0%
wiązania 1,2	– 15,0%

Kopolimer nie zawiera blokowego styrenu. Wykazuje on graniczną liczbę lepkościową (lepkość kopolimeru) toluen, 25°C równą 1,95.

Przykład VIII. Do aparatu, przygotowanego analogicznie jak w przykładzie I, ładuje się 3200 g cykloheksanu, 130 g styrenu, 360 g butadienu, 4,1 milimola II-rzęd.-butylolitu i 1,3 milimola polinaftalenometylu potasu (ciężar cząsteczkowy polinaftalenometylu równy 3000), w roztworze benzenu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin, mieszając i pobierając próby w celu sprawdzania przebiegu procesu. Po zakończeniu procesu, kopolimer wytrąca się z roztworu alkoholem, suszy się na gorących walcach i wprowadza do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 470 g kopolimeru. Kopolimer zawiera 28% wagowych związanego styrenu, nie zawiera blokowego styrenu i posiada następującą strukturę części butadienowej:

wiązania cis – 1,4	– 35,5%
wiązania trans – 1,4	40,0%
wiązania 1,2	– 24,5

Wykazuje on graniczną liczbę lepkościową (toluen, 25°C) równą 1,95, lepkość wg Mooney'a (ML – 4 – 100°C) równą 53, oraz temperaturę zeszklenia równą – 75°C. Zawartość związanego styrenu w kopolimerze przy różnych stopniach konwersji monomerów przytoczono w tablicy 3.

Tablica 3

Czas od rozpoczęcia kopolimeryzacji w minutach	Sumaryczna konwersja monomerów w % wagowych	n_D^{25} kopolimeru	Zawartość związanego styrenu w kopolimerze w % wagowych
10	17	1,5420	32,0
15	23	1,5410	30,8
25	46	1,5410	30,8
45	60	1,5400	29,7
120	100	1,5385	28,0

Przykład IX. Do aparatu, przygotowanego analogicznie jak w przykładzie I, ładuje się 3200 g toluenu, 240 g 2-fenylbutadienu-1,3 240 g styrenu, 8,0 milimoli n-butyloolitu i 0,04 milimola polidwufenylobutyloolitu (ciężar cząsteczkowy polidwufenylobutyloolitu równy 18000) w roztworze toluenu (molowy stosunek $\frac{K}{Li} = 0,005$). Otrzymaną mieszaninę miesza się w ciągu 13 godzin w temperaturze 20°C. Kopolimer wytrąca się z roztworu alkoholem, suszy na gorących walcach i wprowadza do niego antyutleniacz. Otrzymuje się 450 g kopolimeru o granicznej liczbie lepkościowej (toluen 25°C) równej 1,3. Kopolimer nie zawiera styrenu blokowego.

Przykład X. Do aparatu, przygotowanego analogicznie, jak w przykładzie I, ładuje się 3200 g mieszaniny cykloheksanu i heksano-heptanowej frakcji ropy naftowej (odpowiednio w proporcjach wagowych 85–15), 50 g winylonaftalenu, 430 g izoprenu, 4,5 milimola toluilolitu i 1,8 milimola poliantracenoetylnu sodu (ciężar cząsteczkowy poliantracenoetylenu równy 3000) w roztworze benzenu (stosunek molowy $\frac{Na}{Li} = 0,4$). Otrzymaną mieszaninę mieszając utrzymuje się w temperaturze 65°C w ciągu 4 godzin. Otrzymany kopolimer wytrąca się z roztworu alkoholem, suszy na gorących walcach i wprowadza do niego antyutleniacz. Kopolimer nie zawiera blokowego winylonaftalenu i wykazuje graniczną liczbę lepkościową (toluen 25°C) równą 2,1. Otrzymuje się 420 g kopolimeru.

Przykład XI. W baterii, składającej się z 3 aparatów, kolejno połączonych ze sobą (każdy aparat o pojemności 6 litrów, wyposażony w mieszalnik, płaszcz do nagrzewania i chłodzenia) wytwarza się próżnię i napełnia azotem. Do aparatu pierwszego w kolejności ciągu nieprzerwanie z szybkością 3–4 litrów/godz. podaje się mieszaninę o następującym składzie: heksano-heptanowa frakcja ropy naftowej 85% wagowych, styren 3,8% wagowych, butadien 11,2% wagowych. Tam również podaje się nieprzerwanie z szybkością 100–120 milili-

trów/godzinę wcześniej przygotowaną mieszaninę n-butyrolitu i produktu reakcji metalicznego potasu i polibutadienodiolenu o ciężarze cząsteczkowym 2500 (otrzymanego w warunkach analogicznych jak w przykładzie I). W tej mieszaninie molowy stosunek $\frac{K}{Li}$ wynosi 0,08 a stężenie katalizatora w przeliczeniu na aktywny lit jest równe 0,03 mola/litr. Proces prowadzi się w temperaturze 65°C podczas ciągłego mieszania.

Ogólny czas przebywania mieszaniny w aparatach wynosi około 6 godzin.

Z ostatniego aparatu roztwór kopolimeru zbiera się do naczynia, wprowadza się do roztworu antyutleniacz i oddziela się kopolimer metodą destylacji z parą wodną (oddestylowywanie rozpuszczalnika z parą wodną). Wilgotny kopolimer suszy się w suszarce powietrznej. Uzyskuje się kopolimer o granicznej liczbie lepkościowej (toluen – 25°C) równej 1,9 – 2,1 i o lepkości według Monney'a (ML – 4 – 100°) równej 45–50. Sumaryczna konwersja monomerów bliska jest 100% wagowym. Kopolimer zawiera 25% wagowych związanego styrenu, posiada następującą strukturę części butadienowej:

wiązania cis – 1,4	– 43,2%
wiązania trans – 1,4	– 46,2%
wiązania 1,2	– 10,6%

oraz nie zawiera styrenu blokowego.

W celu zbadania własności fizyko-mechanicznych kopolimerów otrzymywanych w przytoczonych wyżej przykładach, przygotowywano mieszanki gumowe o następującym składzie:

kopolimer	– 100 cz.wag.
kwas stearynowy	– 1,5 cz. wag.
sadza	– 40 cz.wag.
tlenek cynkowy	– 5,0 cz.wag.
środek o nazwie Altax	
(przyspieszacz wulkanizacji)	– 3,0 cz.wag.
siarka techniczna	– 2,0 cz.wag.

Mieszkankę wulkanizowano w temperaturze 143°C w ciągu 40, 60 i 80 minut.

Tablica 4

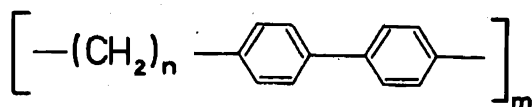
Fizyko-mechaniczne własności wulkanizatów kopolimerów przytoczone są w tablicy 4.

Nazwa wskaźnika	Kopolimer syntetyzowa- ny wg przykładu I	Kopolimer syntetyzowa- ny wg przykładu II	Kopolimer syntetyzowa- ny wg przykładu VII	Kopolimer syntetyzowa- ny wg przykładu VIII	Kopolimer syntetyzowa- ny wg przykładu XI
Lepkość według Mooney a ML-4-100°	62	65	56	53	46
Wytrzymałość na zrywanie, kG/cm ²	254	250	246	236	269
Wydłużenie względne, %	570	560	680	634	575
Wydłużenie trwałe, %	12	12	14,0	18	14
Elastyczność na podstawie odbojności w %	50	51	54	48	52

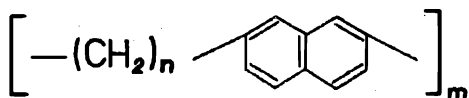
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wykazujących łańcuch węglowy statystycznych kopolimerów sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych na drodze kopolimeryzacji sprzężonych dienów i monomerów winyloaromatycznych w środowisku rozpuszczalnika węglowodorowego w temperaturze od –30° do +150°C w obecności katalizatora stanowiącego lit lub związki litoorganiczne o ogólnym wzorze $R(Li)_x$, w którym R oznacza rodnik węglowodorowy, a x oznacza liczbę całkowitą 1–4, oraz w obecności dodatku, stanowiącego związek organiczny

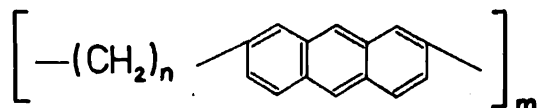
zawierający metal, mianowicie zawierający metale alkaliczne Na, K, Rb lub Cs, z n a m i e n n y t y m, że jako dodatek stosuje się produkt działania wskazanych metali alkalicznych lub ich wodorotlenków na sprzężone dienowe homopolimery lub kopolimery zakończone grupami hydroksylowymi, wykazujące ciężar cząsteczkowy 500–5000, lub stosuje się związki o ogólnym wzorze $R_1(M)_y$, gdzie M oznacza atom podanego wyżej metalu alkalicznego, y oznacza liczbę 1–10 a R_1 oznacza ugrupowanie o ogólnych wzorach 1–3, w których to wzorach 1–3 symbol n oznacza liczbę całkowitą 1–5 a m oznacza liczbę całkowitą 4–100, przy czym omówiony dodatek wprowadza się w ilości 0,005–2,5 mola na 1 mol aktywnego litu.



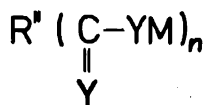
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4