



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217226

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 04 05 81
(21) (PV 3292-81)

(40) Zveřejněno 26 02 82

(45) Vydáno 15 03 85

(51) Int. Cl.³

C 08 F 2/04
C 08 F 112/08
C 08 F 120/14

(75)

Autor vynálezu

KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA,
KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc., KRALUPY nad VLTAVOU,
CETKOVSKÝ ARNOŠT ing. CSc., ČÁSENSKÝ BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob aniontové polymerace nenasycených monomerů

Vynález se týká způsobu aniontové polymerace nenasycených monomerů obecného vzorce $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ a $\text{CH}_2 = \text{CXY}$, kde X a Y je aryl, vinyl, -CN, -COO alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku a pro X = -CH₃ je Y = -COOCH₃ za přítomnosti hydridohlinitanů alkalických kovů jehož podstata spočívá v tom, že se aniontová polymerace provádí v přítomnosti zcela substituovaného hydridohlinitanu alkalického kovu obecného vzorce

$\text{MeAlO}_{\frac{x}{2}}/\text{OR}/_{4-x}$, kde

Me = Li, Na, K

x = 1 až 2

R = -CH₂CH₂OR' nebo -CH₂CH₂NR''₂, kde

R'' je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku

R' je R' nebo fenyl,

v molární koncentraci 0,01 až 10 % nebo za přítomnosti látek

$\text{MeAlH}_{\frac{x}{2}}/\text{OR}/_{4-x}$ a $\text{MeAlO}_{\frac{x}{2}}/\text{OR}/_{4-x}$,

kde X a R mají výše uvedený význam, v molárním poměru 0 až 10 : 1, přičemž molární koncentrace celkového množství obou látek je 0,01 až 10 %, vztaženo na 1 mol monomeru.

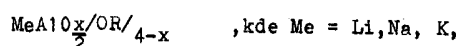
Vynález se týká způsobu aniontové polymerace nenasycených monomerů obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CHX}$ a $\text{CH}_2=\text{CXY}$, kde X a Y je aryl, vinyl, $-\text{CN}$, $-\text{COO}$ alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku a pro $\text{X} = -\text{CH}_3$ je $\text{Y} = -\text{COOCH}_3$ za přítomnosti hydridohlinitanů alkalických kovů.

Pro polymerace nenasycených monomerů se hydridy a komplexní hydridy používají ve většině případů u vícesložkových iniciátorů Ziegler - Nattova typu, ve kterých hydridy působí jako redukovadla sloučenin přechodových kovů. Řada těchto systémů popisuje i použití hydridohlinitanů alkalických kovů. /N.G. Gaylord, H.F. Mark: Polymerization with controlled propagation, Interscience Publishers, Inc., New York 1959/.

Při použití samotných hydridohlinitanů alkalických kovů dávají dosud uspokojivé výsledky pouze polymerace polárních monomerů v silně polárním prostředí /např. polymerace methylmethakrylátu iniciovaná tetrahydridohlinitanem lithným v tetrahydrofuranu/.

Pro iontové polymerace je nutno z monomeru a rozpouštědel používaných pro polymerace pečlivě odstraňovat většinu nečistot a zejména veškerou vodu, která má i ve velmi malých množstvích nepříznivý vliv na polymerační systém, zejména na rychlost polymerace a molekulovou hmotnost polymeru.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob aniontové polymerace nenasycených monomerů obecného vzorce $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ a $\text{CH}_2 = \text{CXY}$, kde X a Y je aryl, vinyl, $-\text{CN}$, $-\text{COO}$ alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku a pro $\text{X} = -\text{CH}_3$ $\text{Y} = -\text{COOCH}_3$ za přítomnosti hydridohlinitanů alkalických kovů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se aniontová polymerace nenasycených monomerů provede za přítomnosti zcela substituovaného hydridohlinitanu alkalického kovu obecného vzorce



$x = 1$ nebo 2 a $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$ nebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2''$

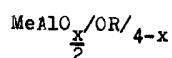
kde R' je alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku a R'' je R' nebo fenyl, při molární koncentraci 0,01 až 10 %, nebo v přítomnosti směsi látek

$\text{MeAlH}_x/\text{OR}/_{4-x}$ obecného vzorce IV a

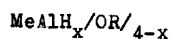
$\text{MeAlO}_{\frac{x}{2}}/\text{OR}/_{4-x}$ obecného vzorce III,

kde X a R mají výše uvedený význam, v molární koncentraci směsi 0,01 až 10 %, vztaženo na 1 mol monomeru, přičemž molární poměr látek obecného vzorce /IV/ : látky /III/ je 0 až 10 : 1.

S výhodou lze postupovat tak, že se zcela substituovaný hydridohlinitan alkalického kovu obecného vzorce



připraví v polymerační směsi z hydridoalkoxohlinitanů alkalických kovů obecného vzorce

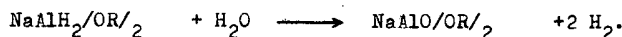


pomocí inertního vlhkého plynu hydrolysou, přičemž konečný molární poměr

$\text{MeAlH}_x/\text{OR}/_{4-x}$ ku $\text{MeAlO}_{\frac{x}{2}}/\text{OR}/_{4-x}$ po hydrolyse je 0 až 10 : 1.

Při přípravě polymerů podle vynálezu není nutno předem z většiny rozpouštědel a monomerů odstraňovat vodu, protože účinná složka iniciátoru vzniká reakcí hydrido-hlinitanu sodných s vodou.

Jako příklad lze uvést reakci podle následující rovnice:

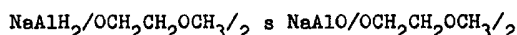


K žádanému produktu vede pouze nepřímá hydrolysa provedená rozpouštědlem o známém a velmi malém obsahu vody a hydrolysa provedená uváděním inertního plynu s malým obsahem vodní páry. Při přímé reakci s vodou v kapalně fázi dochází k vysrážení nerozpustných hlinitanů.

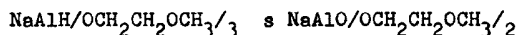
Pro přípravu iniciátoru je nejvhodnější provedení hydrolysy pomocí inertního plynu např. dusíku a obsah vodní páry se volí v závislosti na koncentraci hydridoalkoxohlinitanu alkalického kovu v roztoku od několika ppm až po nasycení plynu vodní parou. Pro koncentrované roztoky se volí nízký obsah vodních par a naopak.

Příprava iniciátoru provedením hydrolysy pomocí rozpouštědla o známém a velmi malém obsahu vody vyžaduje práci s velkými objemy roztoků v inertním prostředí a proto se tohoto způsobu přípravy iniciátoru ve vynálezu užívá nepřímo tím, že se při polymeraci nemusí vycházet z bezvodných monomerů a rozpouštědel a touto reakcí se z polymerační směsi odstraní zbytky vody a organických sloučenin, které obsahují ve své molekule aktivní vadík, takže tím odpadá nákladná sušení. Vzniklé produkty reakce s organickými sloučeninami nesnižují aktivitu iniciátoru.

Pro komerčně dostupné monomery je nejvýhodnější použití systému složeného ze směsi



v molárním poměru 0,15 až 0,25 : 1 a nebo směsi



v molárním poměru 0,33 : 1. Za vhodné volby reakčních podmínek probíhá polymerace bez indukční periody a díky tomu lze proces polymerace velmi snadno kontinuálně provádět.

Dále je uvedeno několik příkladů provedení postupu podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

K 1,5 molu bezvodého toluenu bylo přidáno 0,2 molu bezvodého styrenu, po promíchání směsi a zahřátí na 60 °C bylo přidáno 0,01 molu $\text{NaAlO}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/_2$. Téměř okamžitě dojde k rychlé polymeraci přítomného styrenu a již po pěti minutách je výtěžek polystyrenu 100 %. Vzniklý polystyren má molekulovou hmotnost 780 000 /viskozitní střed molekulových hmotností/.

P ř í k l a d 2

K 1,0 molu bezvodého toluenu bylo přidáno 0,2 molu bezvodého nestabilizovaného styrenu. Roztok byl vytemperován na 20 °C a poté bylo za stálého míchání přidáno 0,002 molu směsi $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/_2$ a $\text{NaAlO}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/_2$ v molárním poměru 1 : 4 rozpouštěné v 10 ml toluenu. Okamžitě došlo k polymeraci za vzniku viskozního roztoku polystyrenu jehož výtěžek byl 100 %.

Vzniklý polymer měl číselný střed molekulových hmotností $\bar{M}_n = 363\ 000$ a hmotnostní střed molekulových hmotností $\bar{M}_w = 680\ 000$.

P ř í k l a d 3

K 0,5 molu bezvodého toluenu bylo přidáno 0,2 molu styrenu a 0,01 molu $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ v 0,5 mol toluenu po promíchání byl roztok probubláván dusíkem (průtok asi 120 ml/minutu), který obsahoval vodní páry (14 mg $\text{H}_2\text{O}/1$). Tímto postupem vznikala sloučenina $\text{NaAlO}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ in situ v polymerační směsi. Po jedné hodině probublávání, což odpovídá vzniku asi 0,005 molu $\text{NaAlO}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ nastala rychlá iontová polymerace styrenu přítomného v systému. Při polymeraci byl přívod dusíku přerušen. Z roztoku byl izolován polystyren ve 100% výtěžku. Limitní viskozitní číslo vzniklého polystyrenu bylo 0,146 dl/g (toluen, 25 °C).

P ř í k l a d 4

0,25 molu styrenu rozpuštěného v 1,0 molu bezvodého benzenu bylo zpolymerováno účinkem 0,005 molu směsi $\text{NaAlH}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/3$ a $\text{NaAlO}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/3$ v poměru 1 : 2. Již po 10 minutách byla konverze polystyrenu 100 %. Výsledný polymer měl tyto parametry molekulových hmotností: číselný střed $\bar{M}_n = 230\ 000$, hmotnostní střed $\bar{M}_w = 666\ 000$ a index polydispersity $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,9$.

Analogická polymerace byla provedena ve zředěnějším roztoku místo jednoho molu benzenu bylo použito 2,5 molu benzenu. Po 120 minutách byla konverze polystyrenu 100 %. Získaný polymer měl tyto parametry molekulových hmotností: číselný střed molekulových hmotností $\bar{M}_n = 248\ 000$, hmotnostní střed $\bar{M}_w = 362\ 000$ a index polydispersity $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,46$.

P ř í k l a d 5

K roztoku polystyrenu získaného podle příkladu 3 bylo v inertní atmosféře přidáno 0,2 molu styrenu, který byl těsně před dávkováním dokonale promíchán s 0,001 molu $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$. Přidaný styren okamžitě a kvantitativně zpolymeroval. Izolovaný polystyren měl hodnotu limitního viskozitního čísla 0,297 dl/g.

P ř í k l a d 6

Směs 0,25 molu toluenu a 0,2 molu styrenu, která obsahovala celkem 400 ppm vody byla opatrně a za stálého míchání smísena v inertní atmosféře s 0,0012 molu $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ rozpuštěného v 0,25 molu toluenu roztoku byl dávkován rychlostí 10 ml/min a při promíchávání směsi se vyvíjel vodík. Roztok byl temperován na teplotu 30 °C a po cca 30 minutách byl výtěžek polystyrenu 100 %. Limitní viskozitní číslo polystyrenu 0,35 dl/g.

P ř í k l a d 7

K 0,4 molu styrenu bylo nadeštilováno 2,0 molu toluenu. Výsledný roztok obsahoval 60 ppm vody. Dále bylo do reaktoru za stálého míchání nadávkováno 0,0045 molu $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ rozpuštěného v 9 ml toluenu. Po homogenizaci byl roztok temperován na 30 °C probubláván dusíkem s malým obsahem vody. Průtok dusíku 2 ml/s, obsah vodních par 14 mg/l. Po 26 minutách došlo k polymeraci, což se projevilo značným zvýšením viskozity roztoku. Při polymeraci byl přerušen přívod dusíku. Analýza roztoku po 5 minutách od začátku polymerace prokázala kvantitativní výtěžek polymeru jehož limitní viskozitní číslo bylo 0,77 dl/g.

P ř í k l a d 8

4 ml styrenu byly rozpuštěny v 26 ml zcela bezvodého dioxanu a k tomuto roztoku bylo při 30 °C přidáno 0,00031 molu směsi $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ a $\text{NaAlO}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ v molárním poměru 1 : 19 rozpuštěné v 10 ml dioxanu. Okamžitě nastala polymerace, jejíž výtěžek byl 100 %, limitní viskozitní číslo polystyrenu bylo 3,92 dl/g /toluen 25 °C/.

P ř í k l a d 9

Roztok 0,00031 molu $\text{NaAlH}_2/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ a 0,00093 molu $\text{NaAlO}/\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/2$ v 20 ml toluenu byl ochlazen na -78 °C a poté intenzivně promíchán s 1 ml methylmethakrylátu. Okamžitě došlo k polymeraci jež se projevila pronikavým zvýšením viskozity roztoku. Výtěžek polymeru byl 89 %. Stejná polymerace provedená při teplotě 20 °C měla výtěžek jen 12 % a vznikly pouze oligomery methylmethakrylátu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob aniontové polymerace nenasyčených monomerů obecného vzorce I



a obecného vzorce II



kde X a Y je aryl, vinyl, -CN, -COO, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku a pro

X = -CH₃ je Y = -COOCH₃,

za přítomnosti hydridohlinitanů alkalických kovů, vyznačující se tím, že se aniontová polymerace nenasyčených monomerů provádí za přítomnosti zcela substituovaného hydridohlinitanu alkalického kovu obecného vzorce III,



kde Me = lithium, sodík nebo draslík,

x = 1 až 2

R = -CH₂CH₂OR' nebo -CH CH NR₂'',

kde R' je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku

R' je R'' nebo fenyl,

v molární koncentraci 0,01 až 10 % nebo za přítomnosti látek

$\text{MeAlH}_x/\text{OR}/_{4-x}$ obecného vzorce IV,

a $\text{MeAlO}_{\frac{x}{2}}/\text{OR}/_{4-x}$ obecného vzorce III,

kde X a R mají výše uvedený význam,

v molární koncentraci celkového množství obou látek 0,01 až 10 %, vztaženo na 1 mol monomeru, přičemž molární poměr látek obecného vzorce IV : látce III je 0 až 10 : 1.