



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 098

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 11 78
(21) PV 7339 - 78

(51) Int. Cl.³

C 08 F 10/10

(40) Zveřejněno 30 11 79
(45) Vydáno 01 10 82

(75)

Autor vynálezu TOMAN LUDĚK ing., CSc., PRAHA

MAREK MIKOSLAV ing., CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby polymerů isobutylenu a kopolymerů isobutylenu s řízenou strukturou

1

Vynález se týká způsobu výroby polymerů a kopolymerů isobutylenu s použitím chloridu vanadičitého jako iniciátoru.

Mezi nejzajímavější monomery polymerizující kationtovým mechanismem patří isobutylen /pracovní název pro monomer 2-methylpropen/, jehož polymery a zvláště kopolymery s dieny jsou významnými průmyslovými elastomery. V průmyslovém měřítku se vysokomolekulární polymerace isobutylenu a kopolymerace isobutylenu s dieny katalizuje chloridem hlinitým nebo fluoridem boritým při nízkých teplotách okolo -100°C .

Obecně u polymerace isobutylenu, který je klasickým představitelem monomeru, který polymerizuje výhradně kationtovým mechanismem, je známo, že v přítomnosti Lewisových kyselin polymerace neprobíhá v dostatečném suchém prostředí. Polymerace jsou vyvolány teprve po přidavku malého množství vody nebo jiného koiniciátoru (Evans A.G., Polynyi M.: J. Chem.Soc., 252 1947; Plesch P.H.: The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, London 1963; Kennedy J.P.: Polymer Chemistry of Synthetic elastomers, Part 1, Interscience Publishers, New York 1968).

K podle čs. patentů č. 150787 a 150798 lze provádět polymeraci isobutylenu a kopolymeraci isobutylenu za přísně suchých podmínek fotochemickou iniciací. Polymerace jsou vyvolány účinkem světla a katalická aktivita je nejvyšší u chloridu vanadičitého.

Fotoiniciované polymerace poskytují polymerační produkty o molekulární hmotnosti značně vyšší než polymerační produkty, které byly připraveny za stejných podmínek, ale klasickou kationtovou polymerací. To umožňuje provádět přípravu významného kopolymeru isobutylenu s isoprenem tzv. butylkaučuku, již při teplotách -40 až -35 °C.

Využití fotoiniciované polymerace v průmyslu, zvláště pro průmyslovou výrobu butylkaučuku, by vyžadovalo novou konstrukci polymeračního reaktoru. Protože v průmyslu jsou již zhotovené a ověřené polymerační reaktory bylo snahou (čs. autorské osvědčení č. 191 607) vést polymeraci tak, aby se dala provádět na stávajícím průmyslovém zařízení. Za tím účelem byla prováděna aktivace komplexu VCl_4 -monomer mimo vlastní polymerační reaktor. Tento způsob aktivace má však za nedostatek, že během aktivace dochází k vylučování a aglomeraci vlastní aktivní složky, která iniciuje polymeraci, zvláště při aktivaci komplexu VCl_4 -dienový monomer, což má za následek vyšší spotřebu VCl_4 .

Nevýhodou klasické kationtové polymerace je nutnost provádět polymerace za velmi nízkých teplot, zvláště při přípravě kopolymerů isobutylenu s isoprenem (okolo -100 °C). U fotoiniciované polymerace je nevýhodou provedení konstrukce a zavedení kontinuálního fotopolymeračního reaktoru, protože fotoiniciované polymerace nelze provádět na stávajícím průmyslovém zařízení. Při aktivaci komplexu VCl_4 -monomer mimo vlastní reaktor je nevýhodou značně vyšší spotřeba katalyzátoru, což má nepříznivý vliv na ekonomiku celého procesu.

Nyní bylo zjištěno, že u polymerace isobutylenu a kopolymerace isobutylenu s dieny za podmínek, kdy polymerace je prováděna v polárním prostředí např. v methylchloridu nebo ethylchloridu, probíhá i bez účinku viditelného světla polymerační reakce, avšak až po určité indukční periodě. V nepolárním prostředí polymerace samotného isobutylenu bez účinku světla neprobíhá, avšak po přidavku dienových, vinylaromatických a cykloalkenových monomerů dochází k polymeraci opět po určité indukční periodě. Kopolymery připravené takto v nepolárním prostředí se však liší mezi sebou svými fyzikálními vlastnostmi podle toho jaký komonomer byl pro přípravu kopolymeru použit. Molekulární hmotnosti kopolymerů a polymeru isobutylenu připravené VCl_4 ve tmě jsou značně vyšší než molekulární hmotnosti polymerů, které byly připraveny za stejných podmínek, ale klasickou kationtovou polymerací. To umožňuje přípravu vysokomolekulárních kopolymerů isobutylenu s dieny již při teplotách -40 až -35 °C podobně jako u fotoiniciovaných polymerací.

Předmětem vynálezu je způsob polymerace isobutylenu a kopolymerů isobutylenu s řízenou strukturou katalytickou polymerací, který spočívá v tom, že se polymerace provádí ve tmě v přítomnosti VCl_4 , který samovolně iniciuje polymeraci je-li prováděna v polárním prostředí jako je např. methylchlorid, ethylchlorid a v nepolárním prostředí iniciuje polymeraci za přítomnosti dalšího komonomeru, kterým je konjugovaný dien, vinylaromatický monomer nebo cykloalken. Polymerace se provádí při teplotách 80 až -110 °C, s výhodou při teplotách -20 až -50 °C. Nepolárním prostředím jsou alifatické nasycené a nenasycené uhlovodíky obsahující 2 až 8 atomů uhlíku a aromatické uhlovodíky obsahující 6 až 8 atomů uhlíku. Molární poměr isobutylenu ke komonomeru se pohybuje v rozsahu od $3 \cdot 10^3$ do 0,1.

Konjugované dieny jsou vybrány ze skupiny zahrnující 1,3 butadien, isopren, 2,3-dimethylbutadien 1,3 a chloropren. Vinylaromatické monomery jsou vybrány ze skupiny zahrnující styren, alfa-methylstyren, o,m,p,-methylstyren. Z cykloalkenů je s výhodou použit cyklopenten.

Za podmínek podle předmětu vynálezu probíhá polymerace chloridem vanadičitým uvnitř reaktoru ve tmě, což umožňuje použití reaktoru běžného typu.

Polymerace isobutylenu iniciované chloridem vanadičitým v nepolárním prostředí a v přítomnosti uvedených komonomerů se vyznačují indukční periodou, která je závislá na druhu použitého komonomeru. Pro konjugované dienové komonomery se indukční perioda zkracuje při stejných polymeračních podmínkách takto:

butadien $\gg$ isopren $>$ 2,3-dimethylbutadien 1,3

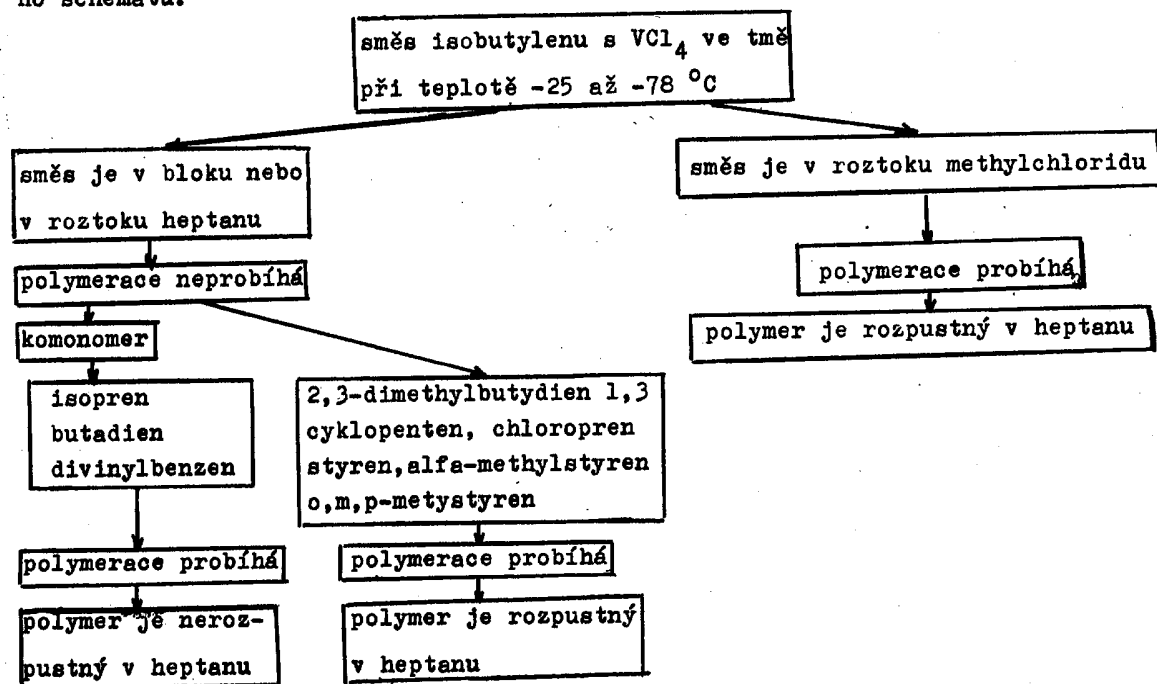
Z uvedené závislosti je patrné, že indukční perioda je nejdélejší při použití butadienu a nejmenší při použití 2,3-dimethylbutadienu 1,3 jako komonomeru.

V přítomnosti aromatických komonomerů je indukční perioda nejdélejší při použití styrenu a postupně klesá v této řadě :

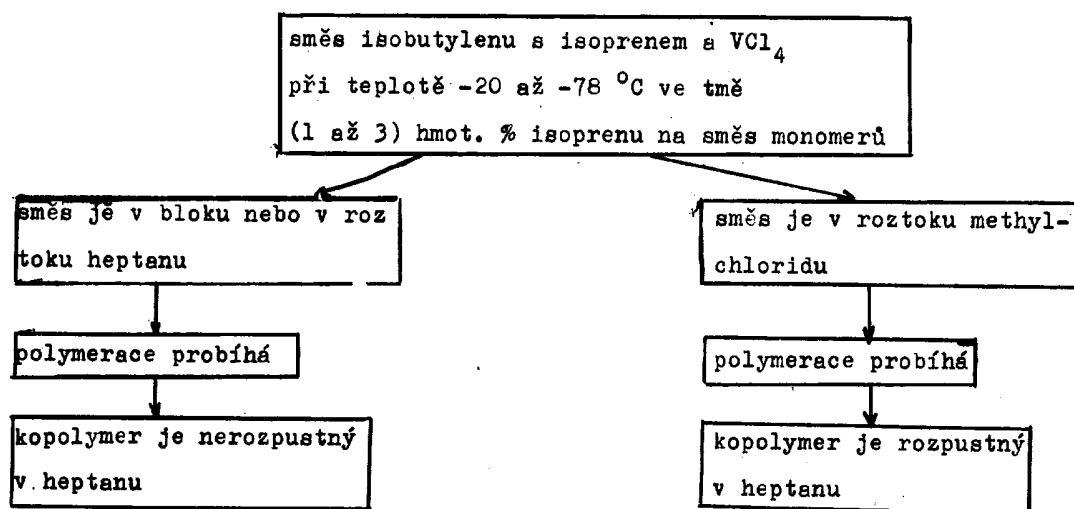
styren $\gg$ divinylbenzen $>$ alfa-methylstyren, o,m,p-methylstyren

Samotná polymerace isobutylenu v přítomnosti VCl_4 v suchém prostředí je závislá na rozpouštědle, ve kterém se provádí. Podrobným výzkumem bylo zjištěno, že v polárním rozpouštědle jako je např. methylchlorid nebo ethylchlorid probíhá polymerace ve tmě i v nepřítomnosti komonomeru jak je uvedeno v příkladu 10 a 11.

V nepolárním prostředí (polymerace v bloku nebo v uhlovodíkovém rozpouštědle) polymerace isobutylenu ve tmě neprobíhá a je zahajována po krátké indukční periodě přidávkou komonomeru, který ovlivňuje vlastnosti polymeračního produktu jak je patrné z následujícího schématu.



Při kopolymeraci isobutylenu s isoprenem nebo butadienem prováděné ve tmě ovlivňuje povaha pomocného rozpouštědla vlastnosti finálního produktu podobně jako u polymerace isobutylenu. V nepolárním prostředí tj. např. v bloku nebo roztoku heptanu vznikají prakticky nerozpustné produkty houbovitého charakteru (teplota nižší než -20°C) na rozdíl od kopolymerace prováděné v polárním prostředí např. methylchloridu nebo ethylchloridu, kdy vznikají kopolymery rozpustné. V polárním prostředí VCl_4 lze připravit stejný kopolymer s vlastnostmi fyzikálně mechanickými a zpracovatelskými jako má komerční kopolymer isobutylenu s isoprenem pod označením Polysar 400 a Polysar 301, avšak již při teplotách -40 až -35°C . Vliv prostředí např. na kopolymeraci isobutylenu s isoprenem v přítomnosti VCl_4 je patrný z následujícího schématu.



Podle tohoto vynálezu lze přirozeně připravovat kopolymery isobutylenu s dieny v nepolárním prostředí za použití dalšího komonomeru, který zkracuje indukční periodu. Tak např. kopolymerace isobutylenu s isoprenem VCl_4 podle příkladu č. 2 začíná probíhat po indukční periodě 18 minut, ale provádí-li se tato kopolymerace např. v přítomnosti 2,3-dimethylbutadienu 1,3 nebo alfa-methylstyrenu, indukční perioda se podstatně zkracuje.

Indukční perioda při kopolymeraci isobutylenu s dieny je značně delší provádí-li se polymerace v nepolárním prostředí oproti indukční periodě při polymeraci prováděné v prostředí polárním /přibližně 10x/.

Změnou polaritu prostředí (např. směs heptanu a methylchloridu) lze měnit nejen indukční periodu polymerace ale i vlastnosti získaného kopolymeru. Tím lze u vybraných kopolymerací (např. isobutylene-isopren, isobutylene-butadien, isobutylene-isopren-styren) připravit kopolymery nebo terkopolymery zcela rozpustné nebo zcela nerozpustné v alifatických a aromatických rozpouštědlech. Vhodným komonomerem a změnou polaritu prostředí lze u kopolymerace isobutylenu získat zcela nerozpustné produkty ale s různou síťovou hustotou. Při vhodné síťové hustotě kopolymery dobře botnají v alifatickém nebo aromatickém rozpouštědle a dají se rovněž dobře zpracovávat na válcích a vulkanizovat. Kopolymery i s nízkou síťovou hustotou nejeví tok za studena proti běžným komerčním kopolymerům.

Při kopolymeraci isobutylenu např. s isoprenem v nepolárním uhlovodíkovém prostředí se kopolymer během polymerace vylučuje ve formě zbotnalého gelu s tím se viskozita prostředí příliš nezvyšuje. Proces probíhá podobně jako u přípravy rozpustného kopolymeru isobutylenu s isoprenem v methylchloridu kde se kopolymer z roztoku methylchloridu rovněž vylučuje. V technické praxi je tento tzv. "slurry" proces považovaný za výhodný, protože umožňuje dobré míchání reakční směsi a vést polymeraci do vysokých konverzí.

Dále je vynález blíže objasněn na několika příkladech konkrétního provedení. Ve všech níže uvedených příkladech byly polymerace prováděny v reaktoru se skleněným pláštěm a kotvovým míchadlem z nerez ocele. Otáčky míchadla se pohybovaly v rozsahu 200 až 300 ot/min. Polymerace byly prováděny za přísně suchých podmínek pod atmosférou suchého argonu zbaveného kyslíku. Monomerní isobutylem byl sušen ve skleněné tlakové ampuli stáním nad sodíkovým drátem 7 dní, isopren byl sušen kysličníkem hlinitým a před použitím byl predestilován ze sodíku pod proudem argonu, butadien byl sušen ve skleněné tlakové ampuli nad molekulovými sítí Potasit 3 po dobu 7 dní, 2,3-dimethylbutadien 1,3 sušen nad hydridem vápenatým podobně jako styren, alfa-methylstyren, cyklopentén, divinylbenzen chloropren a o,m,p-methylstyreny. Argon byl sušen průchodem přes kolonu s molekulovými sítí Potasit 3 a na dezoxidačním katalyzátoru byl zbavován kyslíku. Chlorid vanadičitý byl přidáván do reakční směsi ve formě heptanového roztoku, který byl udržován za přísně suchých podmínek ve skleněné začerněné ampuli s trojcestným kohoutem při teplotě -18°C . Heptan byl čištěn třepáním s kyselinou sírovou a kysličníkem fosforečným, destilován a rektifikován několik hodin pod argonem, sušen KOH a posléze dosušen nad sodíkovým drátem po dobu 7 dní. Methylchlorid byl čištěn průchodem přes kolonu s koncentrovanou kyselinou sírovou, sušen CaCl_2 a přechováván v tlakové láhvi s molekulovými sítí Potasit 3 po dobu 7 dní. Methylchlorid byl sušen rovněž molekulovými sítí Potasit 3.

Molekulové hmotnosti získaných polymeračních produktů byly stanoveny viskozimetrickou metodou (jako rozpouštědlo použit heptan) za pomoci Floryho vztahu $[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-4} M^{0,64}$, kde $[\eta]$ je vnitřní viskozita a M je molekulová hmotnost.

Stanovení dvojných vazeb bylo provedeno ozonometrickou nebo jodometrickou metodou.

Příklad 1

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti isoprenu v nepolárním prostředí bez pomocného rozpouštědla ve tmě v přítomnosti chloridu vanadičitého jako katalyzátoru při teplotě -10°C . Monomerní směs byla složena s 36 g isobutylenu a 0,55 g isoprenu o spotřebě $1,1 \cdot 10^{-4}$ molu chloridu vanadičitého. Po indukční periodě 25 minut za stálého míchání začala probíhat polymerace, která byla ukončena přidavkem alkoholu při konverzi 52 %. Po vysušení směsi za sníženého tlaku byl izolován polymerační produkt, jehož viskozometrická molekulová hmotnost byla 50 560 a nenasytnost 1,5 %. Kopolymer byl rozpustný v heptanu, benzenu a chloridu uhličitém.

Příklad 2

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti isoprenu v nepolárním prostředí bez pomocného rozpouštědla ve tmě v přítomnosti chloridu vanadičitého jako katalyzátoru při teplotě -20 , -30 a -40 °C stejně jako v příkladu 1. Po indukční periodě okolo 18 minut začala probíhat polymerace, při které se polymer vylučoval z reakčního prostředí v celém teplotním rozsahu. Polymerace byly zastaveny po 10 minutách přidavkem alkoholu při konverzi, která se pohybovala v rozmezí 35 až 45 %. V uvedeném teplotním rozsahu byl získán kopolymer charakteru houbovitě drtě, který byl nerozpustný v organických rozpouštědlech jako heptanu, benzenu a chloridu uhličitém. Vzniklé kopolymery se velmi dobře zpracovávaly na kalandru a po krátké době se změnily fyzikální vlastnosti tak, že kopolymery již se staly zcela rozpustnými ve výše uvedených rozpouštědlech. Kopolymer připravený při teplotě -40 °C byl podroben vulkanizaci se sírou při teplotě 143 °C po dobu 20 minut. Kopolymer dobře vulkanizoval a jeho pevnost byla 17,8 MP a2.

Příklad 3

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti isoprenu v nepolárním prostředí bez pomocného rozpouštědla ve tmě v přítomnosti chloridu vanadičitého jako katalyzátoru při teplotě -60 a -78 °C stejně jako v příkladu 1. Po indukční periodě okolo 10 minut probíhá polymerace s vylučováním polymeru z reakčního prostředí. Polymerace byla zastavena po přidavku alkoholu při konverzi, která se pohybovala v rozmezí 44 až 58 %. V uvedeném teplotním rozsahu byl získán kopolymer, který byl nerozpustný v organických rozpouštědlech stejně jako v příkladu 2. Podobně jako v příkladu 2, po zpracování na kalandru se kopolymery staly rozpustnými v uvedených rozpouštědlech a rovněž probíhala rychlá vulkanizace se sírou.

Příklad 4

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti pomocného rozpouštědla heptanu. Směs 25 g isobutylenu, 0,8 g isoprenu a 35 g heptanu je míchána při teplotě -40 °C o spotřebě VCl_4 $1,5 \cdot 10^{-4}$ molu. Po 60 minutách indukční periody začala probíhat polymerace, při které polymerační produkt vypadal z roztoku. Po 80 minutách byla reakce ukončena přidavkem alkoholu při konverzi 52 %. Polymerační produkt stejného charakteru jako v příkladu 2 byl nerozpustný v heptanu, benzenu a chloridu uhličitém.

Příklad 5

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti isoprenu v pomocném rozpouštědle methylchloridu. Směs 26 g isobutylenu, 0,8 g isoprenu a 24 g methylchloridu byla míchána při teplotě -40 °C o spotřebě VCl_4 $5 \cdot 10^{-5}$ mol. Po velmi krátké indukční periodě /1 minuta/ probíhala polymerace za vylučování polymeračního produktu z reakční směsi. Po 45 minutách byla reakce ukončena přidavkem alkoholu a byla dosažena 38 % konverze. Polymerační produkt byl zcela rozpustný v heptanu, benzenu, chloridu uhličitém a viskozimetrická molekulová hmotnost byla 350 000 při nenasyčenosti 1,6 %.

Příklad 6

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti isoprenu stejně jako v příkladu 5, ale polymerace byla prováděna při teplotě -60°C v methylenchloridu. Po krátké indukční periodě 30.s začala probíhat polymerace, která byla vedena do 55% konverze, při které byl získán zcela rozpustný polymerační produkt o viskozimetrické molekulární hmotnosti 950 000 a nenasycenosti 1,5 %.

Příklad 7

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti 2,3-dimethylbutydienu 1,3 a nepřítomnosti pomocného rozpouštědla při teplotě -35°C ve tmě. Směs 53 g isobutylenu a 0,8 g 2,3 dimethylbutadienu-1,3 byla míchána s chloridem vanadičitým, jehož spotřeba byla $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol. Po indukční periodě 15 minut začala probíhat polymerace, která byla po 10 minutách zastavena přidavkem alkoholu při dosažené konverzi 30 %. Byl získán polymerační produkt, který byl zcela rozpustný v heptanu benzenu a CCl_4 . Viskozimetrická molekulární hmotnost byla 250 000 a nenasycenost 1,1 %.

Příklad 8

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti 2,3 dimethylbutydienu 1,3 stejně jako v příkladu 7, ale při teplotě -40°C s nástřikem 53 g isobutylenu a 1,8 g 2,3-dimethylbutadienu-1,3. Při konverzi 25 % byl získán polymerační produkt o viskozimetrické molekulární hmotnosti 300 000 a nenasycenosti 2,2 %. Kopolymer byl zcela rozpustný v organických rozpouštědlech jako heptanu, benzenu a CCl_4 .

Příklad 9

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti butadienu a nepřítomnosti pomocného rozpouštědla při teplotě -40°C . Směs 44 g isobutylenu a 5 g butadienu byla míchána s chloridem vanadičitým, jehož spotřeba byla $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol. Po indukční periodě 45 minut začala probíhat polymerace, která byla po 20 minutách zastavena přidavkem alkoholu při konverzi 46 %. Viskozimetrická molekulární hmotnost rozpustné části polymeračního produktu byla 457 400 o nenasycenosti 1,1 %. Kopolymer obsahoval 20 % nerozpustných podílů.

Příklad 10

Byla míchána směs isobutylenu s chloridem vanadičitým při teplotě -25°C ve tmě. K pokusu bylo použito 26 g isobutylenu o spotřebě $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Směs byla míchána v různém prostředí, a to v bloku (tj. v nepřítomnosti pomocného rozpouštědla), dále v přítomnosti pomocného rozpouštědla a to heptanu, methylchloridu a ethylchloridu. Polymerace v bloku neproběhla po sledovanou dobu 60 minut a rovněž nebyla zjištěna polymerace isobutylenu v 50% roztoku heptanu po dobu 120 minut. Naproti tomu v 50% roztoku methylchloridu a 50% roztoku ethylchloridu začala probíhat polymerace po krátké indukční periodě okolo 2 minut. Po 15 minutách polymerace byla zjištěna po přidavku alkoholu do reakční směsi 95 a 80 % konverze (pro roztok methylchloridu a ethylchloridu). Viskozimetrická molekulová hmotnost polyisobutylenu pro dané konverze byla v rozsahu 260 000 až 300 000.

Příklad 11

Byla provedena polymerace isobutylenu chloridem vanadičitým ve tmě za stejných podmínek jako v příkladu 10, ale při teplotě -78°C . Polymerace v bloku a v roztoku heptanu neproběhla, ale v roztoku methylechloridu a ethylechloridu začala probíhat po krátké indukční periodě v rozmezí 10 až 20 s. Při konverzi 70 až 80 % byl získán polyisobutylene o viskozimetrické molekulární hmotnosti okolo $5 \cdot 10^6$.

Příklad 12

Byla míchána směs isobutylenu s chloridem vanadičitým ve tmě v nepřítomnosti pomocného rozpouštědla při teplotách -25 , -40 a -78°C . K pokusu bylo použito 35 g isobutylenu se spotřebou $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po dobu 60 minut při sledovaných teplotách nebyla zjištěna polymerace. Po této době bylo do směsi přidáno 1 hmot. % isoprenu na směs monomeru a po 10 minutách již byla zjištěna polymerace, která byla zastavena po dalších 8 minutách přidavkem alkoholu. Dosažená polymerace byla v rozmezí 40 až 70 % pro uvedený teplotní rozsah. Ve všech případech byl získán produkt houbovitého charakteru, který byl nerozpustný v organických rozpouštědlech jako v příkladu 2.

Příklad 13

Byla míchána směs isobutylenu s chloridem vanadičitým v 50% roztoku heptanu ve tmě při teplotách -25 , -40 a -78°C . K pokusu bylo použito 25 g heptanu při spotřebě $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po dobu 120 minut nebyla zjištěna polymerace. Po této době bylo do směsi přidáno 2 hmot. % isoprenu na směs monomeru a po 25 minutách byla zjištěna polymerace, která byla ukončena po 20 minutách přidavkem alkoholu. Pro teplotu -25°C , -40°C a -78°C byly získány tyto konverze : 30 %, 41 % a 58 %. Ve všech případech byl získán polymerační produkt, který byl nerozpustný v organických rozpouštědlech jako v příkladu 2.

Příklad 14

Pokus byl proveden v nepolárním prostředí roztoku heptanu při stejných teplotách jako v příkladu 13, ale místo isoprenu byl použit divinylbenzen a butadien. Byla míchána směs obsahující 25 g isobutylenu, 25 g heptanu a 0,5 g divinylbenzenu se spotřebou $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Podobně byla míchána směs 25 g isobutylenu, 25 g heptanu a 5 g butadienu se spotřebou $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě 15 minut (při použití divinylbenzenu) a 40 minut (při použití butadienu) začala probíhat polymerace při které se polymer vylučoval s postupující konverzí z reakčního prostředí v sledovaném teplotním rozsahu -25 , -40 a -78°C . Polymerace byly ukončeny okolo 55% konverze při získání nerozpustného polymeračního produktu.

Příklad 15

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti chloroprenu bez pomocného rozpouštědla ve tmě v přítomnosti chloridu vanadičitého, při teplotě -25 , -40 a -78°C . Monomerní směs byla složena z 18 g isobutylenu, 18 g chloroprenu o spotřebě $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě v rozsahu 5 až 10 minut začala probíhat polymerace, která byla zastavena přidavkem

alkoholu při konverzi v rozsahu 4^u až 50 %. Byl získán rozpustný kopolymer, který obsahoval v rozsahu 5,5 až 6,1% chloru při nenasycenosti 4,5 až 5,2%.

Příklad 16

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti chloroprenu bez pomocného rozpouštědla ve tmě v přítomnosti VCl_4 při teplotě -50°C . Monomerní směs obsahovala 25 g isobutylenu a 3,8 g chloroprenu při spotřebě $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě 8 minut začala probíhat polymerace, která byla ukončena přidavkem alkoholu při konverzi 38 %. Byl získán rozpustný kopolymer, který měl nenasycenost 1,2 % při obsahu 0,8 % chloru. Viskozimetrická molekulová hmotnost byla 450 000.

Příklad 17

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti butadienu a chloroprenu ve tmě při teplotě -40°C . Monomerní směs obsahovala 30 g isobutylenu, 3 g butadienu a 3 g chloroprenu při spotřebě $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě 8 až 10 minut začala probíhat polymerace, která byla ukončena přidavkem alkoholu při konverzi 48 %. Byl získán rozpustný polymerační produkt o viskozimetrické molekulové hmotnosti 360 000, jehož nenasycenost byla 1,3 % při obsahu 0,5 % chloru.

Příklad 18

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti cyklopentenu při teplotě -40°C . Byla míchána směs 50 g isobutylenu, 1 g cyklopentenu s VCl_4 , jehož spotřeba byla $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol. Po indukční periodě 12 minut začala probíhat polymerace, která byla ukončena po 15 minutách přidavkem alkoholu při konverzi 36 %. Viskozimetrická molekulární hmotnost polymerního produktu byla 312 000 při nenasycenosti 0,25 %.

Příklad 19

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti divinylbenzenu ve tmě při teplotě -10 , -50 a -78°C . Byla míchána směs 50 g isobutylenu, která obsahovala 0,1 g, 1,0 g a 3,0 g divinylbenzenu o spotřebě $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě, která byla v rozmezí 6 až 12 minut začala probíhat polymerace, která byla ukončena při konverzi 30 až 55 %. Byl získán nerozpustný kopolymer, pouze při podmínkách -10°C a nejnižší koncentraci divinylbenzenu 0,1 g ve směsi byl získán částečně rozpustný polymerační produkt.

Příklad 20

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti alfa-metyl-styrenu při teplotě -40°C ve tmě. Byla míchána směs 45 g isobutylenu, která obsahovala 0,03 g, 0,25 g a 2,5 g alfa-methylstyrenu o spotřebě $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po velmi krátké indukční periodě 1 až 4 minuty začala probíhat polymerace, která byla v rozmezí 10 až 15 minut zastavena přidavkem alkoholu při konverzi 20 až 25 %. Viskozimetrická molekulová hmotnost byla závislá na obsahu alfa-methylstyrenu ve směsi. Pro nejvyšší obsah (2,5 g) měla hodnotu 8 100. Pro obsah 0,25 g měla hodnotu 78 000 a pro obsah 0,03 g měla hodnotu 210 000. Ve všech případech byl získán polymerační produkt rozpustný v organických rozpouštědlech jako heptanu, benzenu a chloridu uhličitým.

Příklad 21

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti styrenu ve tmě při teplotě -30°C . Míchaná monomerní směs obsahovala 48 g isobutylenu, 2,4 g styrenu o spotřebě $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě 40 minut začala probíhat polymerace, která byla zastavena přidavkem alkoholu po 18 minutách při dosažené konverzi 25 %. Polymerační produkt byl rozpustný v organických rozpouštědlech jako heptanu, benzenu a chloridu uhličitém. Viskozimetrická molekulová hmotnost polymeru byla 130 000.

Příklad 22

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti styrenu ve tmě v roztoku toluenu při teplotě -40°C . Míchaná směs obsahovala 30 g isobutylenu, 1,5 g styrenu a 30 g toluenu při spotřebě $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě 60 minut začala probíhat polymerace, která byla zastavena přidavkem alkoholu při konverzi 38 %. Viskozimetrická molekulová hmotnost polymeračního produktu byla 93 000.

Příklad 23

Byla provedena polymerace isobutylenu v přítomnosti o,m,p-methylstyrenu ve tmě v roztoku toluenu při teplotě -40°C . Míchaná směs obsahovala 50 g isobutylenu, 10 g toluenu a 0,2 g o-methylstyrenu nebo 0,2 g m-methylstyrenu nebo 0,2 g p-methylstyrenu při spotřebě $2 \cdot 10^{-4}$ mol VCl_4 . Po indukční periodě 5 až 10 minut začala probíhat polymerace, která byla ukončena přidavkem alkoholu při konverzích v rozmezí od 20 do 25 %. Byl získán rozpustný polymerační produkt o viskozimetrické molekulové hmotnosti, která byla v rozsahu od 60 000 do 85 000.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polymerů isobutylenu a kopolymerů isobutylenu s řízenou strukturou katalytickou polymerací, vyznačený tím, že se polymerace provádí ve tmě v přítomnosti chloridu vanadičitého v polárním prostředí a/nebo v nepolárním prostředí za přítomnosti dalšího komonomeru, kterým je konjugovaný dien, vinylaromatický monomer nebo cykloalken s výhodou cyklopenten, při teplotě 80 až -110°C s výhodou -20 až -50°C .
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že konjugované dieny jsou vybrány ze skupiny zahrnující 1,3 butadien, isopren, 2,3-dimethylbutadien -1,3 chloropren.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vinylaromatické monomery jsou vybrány ze skupiny zahrnující styren, alfa-methylstyren, o,m,p-methylstyren.
4. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že molární poměr isobutylenu ke komonomeru se pohybuje v rozsahu od $3 \cdot 10^3$ do 0,1.
5. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že polárním prostředím jsou organická rozpouštědla vybraná ze skupiny zahrnující methylchlorid, ethylchlorid, methylenchlorid.
6. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že nepolárním prostředím jsou nasycené a nenasyčené alifatické uhlovodíky obsahující 2 až 8 atomů uhlíku a aromatické uhlovodíky obsahující 6 až 8 atomů uhlíku.