



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223252

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 22 07 80
(21) (PV 5168-80)

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 36/04
C 08 F 2/06

(75)
Autor vynálezu

SEYČEK OTAKAR ing. CSc., ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY n. Vltavou,
PLESKA ALEXANDR ing., RAKOVNÍK, SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc.,
MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc., MIKEŠ FRANTIŠEK ing. CSc., PRAHA,
CHUPIK LUBOMÍR ing., KRALUPY n. Vltavou, CS a ANTON
ELISABETH dr., SCHKOPAU, GRIEHL VOLKER, HALLE-NEUSTADT, DD

(54) Způsob roztokové polymerizace konjugovaných dienů

1

2

Vynález řeší způsob polymerizace konjugovaných dienů účinkem organolithných iniciátorů v prostředí methylterc.butyléteru. Použití methylterc.butyléteru jako mírně solvatujícího rozpouštědla má za následek, že obsah 1,4- struktur v takto připraveném polydienu neklesá při polymerizační teplotě 20 až 50 °C pod 50 %. Iniciátor polymerizace s jednou nebo dvěma aktivními C-Li vazbami se dávkuje jako roztok v methylterc.butyléteru nebo vzniklé přímo v reakční směsi z kovového lithia. Konečná koncentrace „living“ polydienu v roztoku může dosahovat až 50 % hmotnostních, aniž by viskozita roztoku komplikovala jeho další zpracování.

Vynález se týká roztokové polymerizace konjugovaných dienů za přítomnosti organolithných iniciátorů.

Je všeobecně známo, že organolithnými sloučeninami iniciovanou polymerizaci dienů, zvanou též aniontová „living“ polymerizace, je možno provádět pouze v aprotických rozpouštědlech, a z nich pak v rozpouštědlech, jež ani jiným způsobem výrazně neohrožují stabilitu růstových center, to znamená vazeb C-Li. Běžně používanými rozpouštědly jsou proto uhlovodíky, ať již alifatické, jako například hexan, cykloalifatické, jako cyklohexan, nebo aromatické, jako je benzen nebo toluen. Syntéza organolithného iniciátoru však mnohdy vyžaduje, aby bylo použito polárnější rozpouštědlo, než jsou uhlovodíky, což má za následek, že vlastní polymerizace dienu probíhá ve směsi uhlovodíku a polárního rozpouštědla, neboť iniciátor se dává do reakční směsi pravidelně ve formě roztoku. Polárními rozpouštědly pro přípravu iniciátoru bývají étery, jako například dietyléter, tetrahydrofuran nebo methylterc.butyléter, terciární aminy, jako triethylamin, popřípadě jejich směsi s uhlovodíky.

Přítomnost těchto polárnějších rozpouštědel v polymerizujícím systému má za následek solvataci růstových center, která vede ke zvýšení podílu 1,2-, resp. 3,4- v polydienu na úkor adice 1,4-trans a 1,4-cis. Tak například při polymerizaci butadienu v čistém uhlovodíku se tvoří 8 až 12 % 1,2-struktur, ale přítomnost již několika procent tetrahydrofuranu vede ke zvýšení podílu 1,2-struktur na cca 80 %. Dietyléter a triethylamin mají v tomto smyslu poněkud méně výrazný účinek, jiné látky jsou ještě účinnější než tetrahydrofuran. Kromě změny mikrostruktury má přítomnost polárních sloučenin za následek i zvýšení rychlosti polymerizace a změnu kopolymerizačních parametrů při kopolymerizaci dienů, například s vinylaromatickými monomery. Potlačují tvorbu homosekvencí, to znamená tvorbu blokových kopolymerů při polymerizaci směsi monomerů.

Syntéza telechelických polymerů, jejichž řetězce jsou zakončeny reaktivními funkčními skupinami, a v některých případech i syntéza blokových kopolymerů, v nichž střední část polymerního řetězce je tvořena homosekvencí monomerních jednotek jiného typu než konce řetězce, vyžaduje použití iniciátorů, které mají v molekule dvě aktivní centra, to znamená dvě aktivní vazby uhlík-alkalický kov, jímž je zpravidla lithium. Takové sloučeniny, pokud jejich struktura a molekulová hmotnost nejsou vhodné přizpůsobeny, bývají nerozpustné v uhlovodících a je třeba je syntetizovat a dávkovat v polárním rozpouštědle.

Jestliže je tímto polárním rozpouštědlem dietyléter nebo tetrahydrofuran, je s iniciátorem zavlčen i do polymerizační násoady a znemožňuje syntézu polydienu s vysokým

obsahem 1,4-struktur. Kromě toho směsné rozpouštědlo uhlovodík/éter, které je v procesu recyklováno, působí komplikace, vyplývající z nutnosti separovat složky před novým použitím.

Zanedbatelná není ani skutečnost, že běžné étery, jakými jsou dietyléter a tetrahydrofuran, vytvářejí při kontaktu se vzdušným kyslíkem nebezpečné peroxidy. Tato skutečnost spolu s extrémně nízkým bodem vznícení dietyléteru si vynucuje zvláštní bezpečnostní opatření při manipulaci a používání těchto látek. Nebezpečnost obou těchto látek z hlediska možnosti výbuchu a požáru je provázána i nepříznivými charakteristikami z hlediska hygieny práce a ochrany životního prostředí.

Z hlediska míchání, transportu, přestupu tepla a dalšího zpracování je koncentrace roztoků polymerů při aniontové „living“ polymerizaci limitována jejich viskozitou. Tato pak závisí kromě koncentrace polymeru a teploty na počtu atomů lithia v molekule polymeru, typu monomeru a typu rozpouštědla. Vyšší počet atomů lithia v molekule polymeru stejně jako použití aromatického rozpouštědla vede k vysoké viskozitě roztoku. Běžně se konečné koncentrace polymeru v roztoku pohybují kolem 20 hmot. proc. Provádí-li se polymerizace v převážně uhlovodíkovém prostředí, platí tento údaj jak pro vysokomolekulární polymery, tak i pro nízkomolekulární prekursorů tekutých telechelických polymerů.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu. Podle vynálezu roztoková polymerace konjugovaných dienů za přítomnosti organolithných iniciátorů provádí v prostředí metylterc.butyléteru, přičemž se iniciátor polymerace přidává do polymerační směsi ve formě roztoku v metylterc.butyléteru.

Solvatujícím rozpouštědlem se zde rozumí rozpouštědlo, jež je dostatečně polární k tomu, aby zajistilo potřebnou rozpustnost všech složek polymerizujícího systému ve všech stádiích reakce. Dienem se rozumí uhlovodík s konjugovaným systémem dvojných vazeb, tj. sloučenina se základním skeletem molekuly $C=C-C=C$, především pak butadien nebo izopren.

Organolithnou sloučeninou pak je látka obsahující v molekule aspoň jednu vazbu uhlík-lithium takovou, že je schopna iniciovat aniontovou „living“ polymerizaci dienů. Příkladem může být n-butyllithium, 1,4-dilithiobutan, alfa, omega-dilithiooligobutadien nebo alfa, omega-dilithiooligoizopren.

Použitím metylterc.butyléteru jako rozpouštědla pro aniontovou „living“ polymerizaci dienů se projeví tak, že při teplotách, jež jsou pro tento typ polymerizace běžné, tj. 20 až 50 °C, je obsah 1,2-struktur v polybutadienu roven cca 50 %, přičemž s rostoucí teplotou polymerizace poněkud klesá. Tento obsah 1,2-struktur znamená, že T_g takto připraveného polybutadienu se pohybuje

kolem -70°C , což je hodnota optimální například pro pryž na běhouny pneumatik pro osobní auta, a rozhodně ponechává polybutadienu vlastnosti elastomeru.

Obsah 1,2-struktur v polybutadienu zůstává nezměněn, i když podstatná část metylterc.butyléteri je nahrazena alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem. Vzhledem ke komplikacím při regenerování směsného rozpouštědla se proto nejvíce užitečně nahrazovat část éteri uhlovodíkem, jak to bývá nutné, použije-li se jako solvatující rozpouštědlo tetrahydrofuranu nebo jiný účinný prostředek.

Vysoký bod roztavení metylterc.butyléteri, spolu s jeho neschopností vytvářet nebezpečné peroxidy a relativně příznivou charakteristickou z hlediska zdravotního, předurčují tento éter pro navrhované využití. Kromě toho se ukázalo, že nízkomolekulární polybutadieny s dvěma atomy lithia na koncích řetězce poskytují v metylterc.butyléteri roztoky s nižší viskozitou než v uhlovodících nebo ve směsných rozpouštědlech, v nichž uhlovodík převažuje. To umožňuje zpracovávat roztoky polymerů s daleko vyšší koncentrací, což je nesporná výhoda. Za takových podmínek je i rychlost polymerizace značná a délka technologického cyklu je v podstatě limitována konstrukcí polymerizačního zařízení, resp. jeho schopností rychle odvést polymerizační teplo. Této schopnosti je třeba podřídit rychlost dávkování monomeru.

Výhody výše uvedeného vynálezu je možno doložit následujícími příklady.

Příklad 1

Skleněný dilatometr o objemu cca 120 ml byl za inertních podmínek naplněn bezvodým roztokem 10 % hmotnostních butadienu v toluenu a vytemperován na teplotu 50 stupňů Celsia. Do míchaného obsahu dilatometru byl přes vpichový ventil injekční stříkačkou nadávkován 10% roztok n-butyllithia v hexanu v množství 1 mol n-Buli/46

molů butadienu. Z rychlosti pohybu menisku v měrné kapiláře dilatometru byla vypočtena rychlost polymerizace a po dosažení 100% konverze byl vzniklý polybutadien po deaktivaci organokovu metanolem izolován z roztoku a infračervenou spektroskopií byl určen obsah 1,2-struktur. Výsledky spolu s hodnocením dalších příkladů a základními údaji o podmínkách provedení polymerizací jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že k iniciaci polymerizace butadienu byl použit roztok 1,4-dilithiobutanu v dietyléteru o koncentraci 35 g/l v množství 1 mol dilithiobutanu na 46 molů butadienu. Výsledky hodnocení jsou opět uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že k iniciaci polymerizace byl použit roztok 1,4-dilithiobutanu v metylterc.-butyléteru o koncentraci 7,75 % hmotnostního; koncentrace butadienu v roztoku byla 14 % hmotnostních a teplota při polymeraci 30°C . Dilithiobutan byl dávkován v množství 1 mol na 38 molů butadienu. Výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Postup podle příkladu 3 byl opakován s tím rozdílem, že do dilatometru byl předložen roztok 10 % hmotnostních butadienu v metylterc.butyléteru; výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 5

Postup podle příkladu 4 byl opakován s tím rozdílem, že teplota polymerizace byla udržována na 50°C ; výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Polymerizace v dilatometrech

Příklad č.	Iniciátor	rozpouštědlo pro polymerizaci	koncentrace butadienu v roztoku [% hmot.]	teplota polymerizace [$^{\circ}\text{C}$]	po-rychlost polymerizace [mol/(% s . 10^3)]	obsah 1,2- -struktur	vypočtená molekulová hmotnost
1	n-Buli/hexan	toluen	10	50	0,12	14	2480
	1,4-DLB/DEE						
2	1,4-DLB/MTBE	toluen	10	50	0,21	48	2480
3	1,4-DLB/MTBE	toluen	14	30	0,17	45	2050
4	1,4-DLB/MTBE	MTBE	10	30	0,06	51	2060
5	1,4-DLB/MTBE	MTBE	10	50	0,28	46	2060

Příklad 6

Do nerezového reaktoru o objemu 4,5 l, opatřeného šnekovým míchadlem v temperovaném difuzoru a temperačním pláštěm, bylo předloženo 355 hmot. dílů toluenu a 42 hmot. dílů iniciátoru polymerizace, kterým byl v tomto případě alfa,omega-dilithioloigoizopren, rozpuštěný ve směsném rozpouštědle toluen/tetrahydrofuran, 80/20 hmot. dílů. Koncentrace iniciátoru byla 0,95 mmol/g, takže s jeho nadávkováním přibývalo do reaktoru 29,5 hmot. dílu toluenu a 7,3 hmot. dílu tetrahydrofuranu. Po vytemperování směsi na 30 °C bylo do míchané vsádky během 90 min. nadávkováno 100 hmot. dílů butadienu, což odpovídá molekulové hmotnosti vzniklého polybutadienu (100% konverze) 2550. Teplota byla během polymerizace udržována na 30 °C, viskozita vzniklého roztoku „living“ alfa,omega-dilithiopolybutadienu byla 50 mPa.s při 30 °C a koncentrace polymeru v roztoku 20 hmot. %. Izolovaný polybutadienu byl analyzován infračervenou spektroskopií a bylo zjištěno, že obsahuje 82 % 1,2-struktur.

Příklad 7

Postup podle příkladu 6 byl opakován s tím rozdílem, že rozpouštědlem pro polymerizaci byl metylterc.butyléter a iniciátorem 1,4-dilithiobutan, rozpuštěný taktéž v metylterc.butyléteru. Násada se skládá z 76 hmot. dílů metylterc.butyléteru a 4,3 hmot. dílů 1,4-dilithiobutanu; k tomu bylo během 75 minut nadávkováno 100 hmot. dílů butadienu, přičemž reakční teplota byla udržována na 50 °C. Viskozita takto připraveného

roztoku „living“ alfa,omega-dilithiopolybutadienu (vypočtená molekulová hmotnost 2000) o konečné koncentraci 54 % hmot. byla 120 mPa.s při 30 °C; v izolovaném polybutadienu bylo infračervenou spektroskopií zjištěno 48 % 1,2-struktur.

Příklad 8

Postup podle příkladu 6 byl opakován s tím rozdílem, že jako iniciátoru bylo použito ekvivalentního množství roztoku 1,4-dilithiobutanu v metylterc.butyléteru o koncentraci 0,9 mmol/g. Viskozita vzniklého roztoku „living“ alfa,omega-dilithiopolybutadienu bylo 60 mPa.s při 30 °C a produkt izolovaný v roztoku obsahoval podle infračervené spektroskopie 48 % 1,2-struktur.

Příklad 9

Do 1 l čtyřhrdlé kulovité baňky bylo předloženo 14 hmot. dílů kovového lithia nakrouhaného na třísky, 2 hmot. díly naftalenu a 515 hmot. dílů metylterc.butyléteru. Směs byla temperována na 24 °C a intenzívně míchána nožovým míchadlem. Během 5 hodin bylo k reakční směsi připuštěno 136 hmot. dílů izoprenu. Ke vzniklému roztoku, zbavenému nezreagovaného lithia přetlačením do jiné baňky, bylo za míchání a temperování na 30 °C přidáno během 1,5 hodiny dalších 544 hmot. dílů izoprenu. Po deaktivaci methanolem byl ve výtěžku 98,2 % izolován polyizopren, který měl podle infračervené spektroskopie obsah 3,4-struktur 46 procen. Srovnávací pokus, kdy namísto metylterc.butyléteru byl použit dietyléter, vedl na polymer o obsahu 61 % 3,4-struktur.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob roztokové polymerace konjugovaných dienů za přítomnosti organolithiových iniciátorů, vyznačený tím, že se polymerace

provádí v prostředí metylterc.butyléteru, přičemž iniciátor se přidává ve formě roztoku v metylterc.butyléteru.