



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229003

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 293/00

- (22) Přihlášeno 13 08 75
(21) (PV 5565-75)
- (32) (31) (33) Právo přednosti od 29 04 75
(GR C 08 f/185 739 (S))
Německá demokratická republika
- (40) Zveřejněno
- (45) Vydáno 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

BALLAYER WINFRIED dipl. ing., HALLE-NEUSTADT,
SCHULZ HANS-PETER dipl. ing., HALLE-NEUSTADT,
ANTON ELISABETH dipl. chem., SCHKOPAU (NDR)
ČERMÁK JIRÍ ing., KRALUPY nad Vltavou.
SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA, FARKA PAVEL ing. CSc.,
KRALUPY nad Vltavou (CSSR)

(54) Způsob přípravy předpolymerů s koncovými hydroxylovými skupinami

Způsob přípravy předpolymerů s koncovými hydroxylovými skupinami reakcí roztoku aniontově připravených "živých" polymerů s elektrofilním kapalným činidlem s následujícím okyselením, vyznačující se tím, že se obě složky mísí v molárním poměru elektrofilního činidla k alkalickému kovu v "živém" polymeru v rozmezí 2:1 až 20:1, s výhodou 2:1 až 10:1 a reagují za rotace ve filmu, přičemž po zreagování se rotace ukončí za současného rozprášení reakčních produktů.

Vynález se týká způsobu přípravy předpolymerů s koncovými hydroxylovými skupinami reakcí "živých" polymerů, které byly připraveny pomocí aniontového polymeračního mechanismu, s vhodným elektrofilním kapalným činidlem.

Způsob, který se používá pro provádění reakce "živých" polymerů s elektrofilními kapalnými činidly je znám a spočívá ve stálém promíchávání obou komponent za anerobních podmínek pomocí míchadel, injektorů, míchajících čerpadel a hnětičů, přičemž reakce začne probíhat na stykové ploše obou reakčních složek a probíhá dokud se zcela nespoteřebuje jedna reakční složka. Přitom je známo, že uvedené reakční složky jsou schopny spolu reagovat vysokou reakční rychlostí.

Typickým znakem průběhu této reakce je barva, přičemž je charakteristické, že roztok "živého" polymeru je tmavočervený až intenzivně žlutý a reakční produkt je bezbarvý. Druhým typickým znakem je zvýšení viskozity během reakce mezi roztokem "živého" polymeru a elektrofilní reakční složkou. Nárůst viskozity je ovlivněn druhem "živého" polymeru, použitého rozpouštědla a elektrofilního kapalného činidla, jakož i koncentrací polymeru a může vést až k tvorbě pevného drobného gelu.

Během průběhu reakce tedy dochází k zvyšování viskozity reakční hmoty, které je spojeno s tomu úměrným odbarvením. V závislosti na zvýšení viskozity se naproti tomu proporcionálně snižuje mísitelnost reakční hmoty, až reakce probíhá výlučně na bázi difúze a tím je k dosažení úplné přeměny třeba delší doby. Vizualně lze tento pochod sledovat na pozvolném, přesto však v jednotlivých místech různém odbarvování hmoty.

Je známo používat pro sušení rotující kotouče, na nichž se rozpráší disperze polymeru ve vodě, která se suší v proudu ohřátého plynu, např. horkého vzduchu až se usuší na prášek. Kapičky disperze mající střední průměr 20 μm musí být přitom tak dlouho unášeny v proudu plynu, aniž dojde k jejich vzájemnému styku nebo ke styku se stěnou nádoby, až se podíl vody v nich obsežený zcela odpaří.

Dále je znám způsob karboxylace roztoků "živých" polymerů, při němž se roztok "živého" polymeru rozpráší rotujícím kotoučem a potom nechá reagovat s plynným elektrofilním činidlem, např. kyslíčným uhlíčitým, během letu část od okraje kotouče ke stěně nádoby, která obsahuje plynné elektrofilní činidlo, přičemž vznikají pevné gelovité částice předpolymeru, mající stejnou velikost.

Prodloužení reakční doby při provádění reakce "živých" polymerů s elektrofilními kapalnými činidly za pomoci míchadel, injektorů, míchajících čerpadel a hnětičů, které je nutné kvůli zvýšení viskozity, má za následek, že konverze na předpolymer není kvantitativní a že nelze dosáhnout u bifunkčních předpolymerů funkčního čísla 2,0, event. u monofunkčních předpolymerů 1,0. Příčinou je zejména nestabilita sloučenin uhlíku a alkalickým kovem v reagující hmotě v přítomnosti polárních rozpouštědel.

Styková plocha mezi oběma složkami, která je k dispozici na začátku reakce, je příliš malá a nelze ji obnovovat v žádoucí míře kvůli dosažení vyšších funkčních čísel, ani dalším přiváděním elektrofilního činidla, ani pomocí promíchávání systému pomocí míchadel, injektorů, míchajících čerpadel a hnětičů, neboť na reakčních plochách dochází ke skokovému nárůstu viskozity, čímž se značně zhorší funkce uvedených míchacích zařízení, event. dojde i k úplnému přerušování jejich funkce.

Vycházejíce ze schopnosti reakčních složek reagovat spolu s vysokou reakční rychlostí, je nutno vytvořit maximální plochu styku mezi složkami již na počátku reakce a potom ji průběžně obnovovat, aby se dosáhlo kvantitativní reakce velkou rychlostí.

Podle vynálezu se toho dosáhne tak, že se předpolymer s koncovými hydroxylovými skupinami připraví reakcí roztoku aniontově připravených "živých" polymerů s elektrofilním kapalným činidlem s následujícím oksylením, přičemž se obě složky mísí v molárním poměru elektrofilního činidla k alkalickému kovu v "živém" polymeru v rozmezí 2:1 až 20:1, s výhodou 2:1 až 10:1, a reagují za rotace ve filmu, přičemž po zreagování se rotace ukončí za současného rozprášení reakčních produktů.

Rotaci ve filmu lze uskutečnit zejména tím, že obě složky jsou přiváděny odděleně a kontinuálně na rotující plochu, např. rotující kotouč, v bezprostřední blízkosti osy rotace. Reakční směs se vytváří a současně reaguje tím, že se na povrchu kotouče vytváří film, pohybující se k okrajům rotující plochy. Během pohybu směsi k okraji kotouče se uskuteční reakce a reakční produkty jsou na okraji kotouče rozprášeny do okolního prostoru.

Zvláště je výhodné, obsahují-li "živé" polymery před oksylením jeden nebo více alkalických atomů na koncích hlavního řetězce a skládají-li se z homopolymerů, nahodilých nebo blokových kopolymerů, konjugovaných diolefinů a i vinylových monomerů. Jako konjugované diolefiny jsou vhodné butadien a isopren, z vinylových monomerů styren.

Jako elektrofilní kapalně činidlo je zejména vhodný alkylenoxid, aldehyd, keton nebo chlorhydrin.

Jako rozpouštědla pro přípravu "živých" polymerů se dají použít zejména alifatické nebo aromatické uhlovodíky nebo polární sloučeniny nebo jejich směsi. Výhodné je použít koncentrace roztoku "živého" polymeru 10 až 50 % hmot.

Použitý "živý" polymer by měl mít molekulovou hmotnost 1 000 až 100 000, s výhodou 2 000 až 10 000. Vzniklý produkt se známým způsobem okselí, aby se uvolnily funkční hydroxylové skupiny.

Pro reakci s elektrofilními kapalnými činidly se hodí polymery vyrobené známým způsobem, buď s jedním nebo s více atomy alkalického kovu na koncích hlavního řetězce.

Jako alkalické kovy mohou být použity litium, sodík, draslík, rubidium a cesium. Polymery se mohou skládat z homopolymerů, kopolymerů nebo blokových kopolymerů konjugovaných diolefinů, jako je butadien a izopren, jakož i vhodných vinylových monomerů jako je styren.

Jako rozpouštědlo pro polymery se hodí zejména alifatické uhlovodíky, jako n-hexan a n-heptan, cykloalifatické uhlovodíky jako cyklohexan, aromatické uhlovodíky, jako je benzen nebo toluen a polární sloučeniny, jako je dietyéter nebo etylpropyléter, jako zástupce alifatických uhlovodíků monoéter, dimetoxyetan, jako alifatický diéter a tetrahydrofuran, popřípadě dioxan ze skupiny monoéterů, popř. diéterů. Tato rozpouštědla mohou být použita samostatně nebo ve směsi.

"Živé" polymery mohou reagovat ve formě roztoku v širokém rozmezí koncentrací. S výhodou se koncentrace polymeru má pohybovat mezi 10 a 50 % hmot. Molekulová hmotnost "živých" polymerů může být v rozmezí od 1 000 do 100 000. Přesto je příznivé volit rozsah od 2 000 do 10 000, pokud se mají připravit kapalně předpolymery.

Za vhodná elektrofilní kapalně činidla lze považovat např. alkylenoxidy, jako etylenoxid nebo propylenoxid, aldehydy, jako je acetaldehyd, ketony, jako je aceton a chlorhydriny, jako je epichlorhydrin. Tyto látky mohou být použity jak v čistě kapalně formě, tak i rozpouštěné v nepolárních nebo polárních rozpouštědlech, popř. v jejich směsích.

Molární poměr vazby alkalického kovu a uhlíku k funkcionální složce se může měnit v širokém rozsahu. Je přesto výhodné použít 2- až 10násobný molární přebytek elektrofilního činidla. Použitý kotouč může mít např. průměr 50 mm a rotovat cca 3 000 ot/min.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že i u předpolymeru s vysokou viskozitou je možno dosáhnout v krátké době reakční dobré funkcionality. V důsledku velké kontaktní plochy obou složek dochází k úplnému odbarvení roztoku a tudíž k úplnému zreagování obou složek. Zkrácení reakčního času snižuje ekonomické náklady na přípravu předpolymeru podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Byl připraven "živý" polybutadien podle následující receptury:

dilitiumoligomer (6 jednotek butadienů na mol)	1 450 gramů akt. Li
tetrahydrofuran	1 000 l
hexan	9 375 l
butadien	62,5 molu
teplota polymerace	25 °C
doba polymerace	3 h

Nedávkuje se iniciátor a rozpouštědlo, vytemperuje a zhomogenizuje. Potom se do reaktoru kontinuálně přivádí kapalný butadien za míchání a provede se polymerace za shora uvedených podmínek. Potom se roztok "živého" polymeru nechal zreagovat podle nového způsobu s propylenoxidem.

Aparatura k funkcionalizaci, včetně k tomu příslušející 10 l skleněné reakční nádoby byla před pokusem řádně vyčištěna tím, že se do ní namísto roztoku polymeru nejprve přiváděl cca 0,4 molární, vysoce účinný, roztok Li-naftalenu v tetrahydrofuranu tak dlouho, až se přestala měnit jeho charakteristická tmavozelená barva.

Po vypuštění tohoto roztoku Li-naftalenu se postup čištění opakoval s vysoce čistým hexanem. Jako inertní plyn byl použit vysoce kvalitní argon. Vznikl charakteristicky tmavě zbarvený roztok "živého" polymeru.

Funkcionalizace "živých" polymerů se prováděla podle následujícího předpisu:

množství roztoku polymeru	0,300 l/min, 0,031 gramů Li/min
množství propylenoxidu	0,012 l/min
propylenoxid/Li (aktivní)	5,5/1 mol. poměr
průměr kotouče	50 mm
teplota obou dílčích proudů	-10 °C

Obě kapaliny byly přiváděny pod tlakem argonu (0,1 MPa), v proudcích, u nichž bylo požadované množství přiváděno ventily a kapiláry na tento rychle rotující kotouč. Obě proudy se v určitém místě na kotouči setkaly. Na vnitřní straně skleněného 10litrového reaktoru se ihned vytvořil bezbarvý gelovitý věnec v rovině rotace kotouče, který během času kontinuálně tloustl a nakonec, kvůli rostoucí vlastní hmotnosti, se pomalu sesouval ve směru ke dnu reaktoru.

V žádném časovém okamžiku nebyly na vnitřní straně nádoby pozorovány částice polymeru, které by byly zbarveny, což by ukazovalo na nesreagované uhlíkové ionty. Po stárnutí gelu po dobu 10 min v nepřítomnosti vzduchu se do gelu přidal bezvodý HCl, čímž médium opět přešlo do kapalného stavu. Po úpravě na neutrální pH se provedla stabilizace předpolymeru 1 % hmot. fenyl -beta-naftyleminu, vztaženo na polymerizovaný dien. Potom se odstranilo rozpouštědlo a naftalen stripováním parou a konečně po oddělení solí s vodní fází se předpolymer intenzívně usušil ve vakuu s pomocí vakuových rotačních odparek při +50 °C

až na konstantní hmotnost. M_n je číselný průměr molekulových hmotností.

M_n teoretické	4 660
M_n nalezené	4 700
Funkcionalita	2,05

(vypočteno z M_n a hydroxylového čísla)

Střední číselná hodnota byla určena osmometricky; koncentrace koncových skupin OH acetylací.

P ř í k l a d 2

Další "živý" polybutadien byl získán podle receptury, která byla ve značné míře shodná s tou, která je popsána v příkladu 1, kromě toho, že poměr objemů tetrahydrofuranu a hexanu byl změněn ve prospěch většího podílu tetrahydrofuranu.

Dilitiumoligomer (6 jednotek butadienu na mol)	1 450 gram ekvív. akt. Li
Tetrahydrofuran	2 300 l
Hexan	8 100 l
Butadien	62,5 molů
Teplota polymerace	25 °C
Doba polymerace	3 h

Podmínky polymerace a funkcionalizace odpovídaly přesně údajům, které jsou uvedeny v příkladu 1. Při funkcionalizaci nevznikl přesto v důsledku změny polaritý rozpouštědla žádný pevný gel, nýbrž viskózní kapalina, kterou rotující kotouč vrhal na vnitřní stěnu nádoby a odtud mohla odtékat rovnoměrně a zcela odbarvena. Po 10 min stárnutí gelu byl roztok polymeru zpracován podle způsobu, uvedeného v příkladu 1 a potom analyzován.

M_n teoretické	4 660
M_n nalezené	4 780
Funkcionalita	2,0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy předpolymerů s koncovými hydroxylovými skupinami reakcí roztoku aniontově připravených "živých" polymerů s elektrofilním kapalným činidlem s následujícím oksylením, vyznačující se tím, že se obě složky mísí v molárním poměru elektrofilního činidla k alkalickému kovu v "živém" polymeru v rozmezí 2:1 až 20:1, s výhodou 2:1 až 10:1 a reagují za rotace ve filmu, přičemž po zregování se rotace ukončí za současného rozprášení reakčních produktů.