ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 747

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 05 78
(21) PV 3109-78

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 06 77
(WP C 08 F/199 681) Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.³ C 08 F 36/06
C 08 F 4/48

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75) Autor vynálezu ANTONOVÁ ELISABETH dipl. chem., Schkopau, FRÖHLICH HANS-OTTO dr. dipl. chem., Jena-Lobeda, GRIEHL VOLKER dipl. chem. Halle-Neustadt, HARTUNG HORST dipl. chem., GERSTUNGEN, HEUBLEIN GÜNTHER prof. dr. dipl. chem., KEISER STEPHAN dr. dipl. chem., SCHREEROVÁ HEIKE dr. dipl. chem., STADERMANN DIETMAR dr. dipl. chem., Jena a WEBER LOTHAR dr. dipl. chem., Schkopau (NDR)

(54) Způsob selektivní polymerace butadienu z C_4-frakce

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu z C_4-frakce, zejména z nerozdělené směsi olefinů vznikající při pyrolýze ropy, pomocí bifunkčních alkalokovových iniciátorů polymerace, rozpustných v uhlovodících. Lze dosáhnout polymeru s mikrostrukturou s vysokým podílem 1,4- nebo 1,2-jednotek a funkcionalizovatelných koncových skupin. Přitom je podstatné, že se nemusí před polymerací butadien oddělovat z C_4-směsi a že při polymerační reakci polymeruje pouze butadien, zatímco všechny ostatní nenasycené uhlovodíky obsažené v této frakci zůstávají nezreagovány a jsou k dispozici pro další polymerační reakce. Na druhé straně je rovněž možné připravovat kopolymery, což znamená, že jinou formou provedení vynálezu je kopolymerace butadienu s monomery, které se dají kopolymerovat spolu s butadienem pomocí stejného iniciačního systému.

Byl již popsán způsob selektivní polymerace 1,3-butadienu z C_4-frakce, obsahující butadien, za pomoci alkaloaromátových komplexů, např. Na-naftahalidu. Polymery získané tímto způsobem mají stejné vlastnosti jako polymery připravené polymerací čistého 1,3-butadienu.

Je rovněž známo, že se čisté 1,3-dieny dají polymerovat organolithnými sloučeninami, např. sloučeninami obecného vzorce R-Li, přičemž R = alkyl, aryl (USA 3 505 304; J. Polymer Sci. 41 (1959), str. 381). Alkyly lithia, zejména je-li R další alkylový zbytek, se vyznačují tím, že jsou-li použity jako iniciátory polymerace v nepolárních rozpouštědlech, získávají se dienové polymerní produkty s vysokým obsahem 1,4-struktur. Vyrobené polymery se

však dají funkcionalizovat pouze na jednom konci řetězce.

Podobně se provádí i polymerace butadienu z C_4-frakcí za použití alkyllithiových sloučenin jako iniciátorů.

Je rovněž známo, že aniontovou polymerací pomocí bifunkčních, většinou dilithiových organosloučenin ve stechiometricky kontrolovatelné reakci se dá na rozdíl oproti polymeracím např. s lithiumbutylem připravit polymer s nízkým rozdělením molekulové hmotnosti použije-li se čistý butadien (Faserforschung und Textiltechnik 25 (1974)5, str. 191; NSR-DOS 2 425 924; SSSR 296 775). Většina těchto bifunkčních dialkylkovových iniciátorů však buď není vůbec rozpustná, nebo je jen velmi málo rozpustná v uhlovodících, zejména v benzínové frakci, takže se nedají připravovat dienové polymery s relativně nízkou molekulovou hmotností pod 10 000, a proto je nutno, stejně jak to bylo popsáno u R-Li sloučenin, přidávat menší nebo větší množství polárních rozpouštědel jako pomocného rozpouštědla.

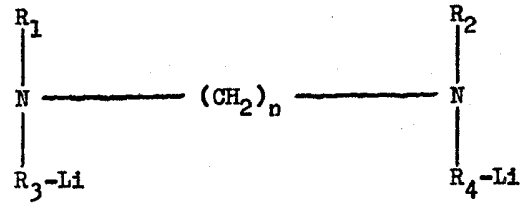
Jiné bifunkční dilithiové iniciátory lze použít pouze v přítomnosti silných polárních rozpouštědel; pokud se provádí s takovýmito roztoky iniciátoru, obsahujícími např. ether, polymerace při vyšších teplotách, objevují se velice snadno vedlejší reakce, jako je např. přerušení řetězce, přenos řetězců, štěpení etheru apod. Při polymeraci čistých 1,3-dienů v alifatických uhlovodících se nedají očekávat při úplné nepřítomnosti polárních rozpouštědel a odpovídající čistotě reakčních složek vedlejší reakce, a to ani tehdy, když se k urychlení reakce použijí vyšší teploty.

Jak již bylo řečeno, téměř všechny známé dialkalokovové iniciátory jsou, a to i když v některých případech nebyly připraveny v přítomnosti polárních rozpouštědel, jen málo rozpustné nebo jsou zcela nerozpustné v alifatických uhlovodících. Přídavek malých množství monomeru vede v některých případech k vytváření "živých" oligomerů, jejichž lepší rozpustnost v uhlovodících sice umožňuje další polymeraci nově přiváděných dávek monomeru v homogenní fázi, avšak jeví se při nich problematickým vytváření polymerů definované realtivní molekulové hmotnosti.

Bylo již navrženo kopolymerovat 1,3-diolefiny v čisté formě pomocí speciálních bifunkčních alkalokovových iniciátorů, které jsou termostabilní, mají krystalově definované složení, neobsahují ether a jsou i dostatečně rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, na homopolymery a kopolymery. (NDR 191 517).

Cílem vynálezu je odstranit nedostatky známých způsobů, tj. připravovat polydieny s vysokým podílem 1,4-struktur nebo 1,2-struktur za použití butadienu obsaženého v C_4-frakci, vznikající zejména při pyrolýze ropy, a to pomocí použití speciálních bifunkčních alkalokovových iniciátorů. Polymerace při tom musí být selektivní, to znamená, musí polymerovat pouze butadien ze směsi nenasycených a nasycených uhlovodíků-C_4. Dále by mělo být dosažitelné získávat polymer nebo kopolymer o předem stanovené molekulové hmotnosti, a to pomocí změn koncentrace iniciátorů. Je rovněž žádoucí, aby bylo možno zavádět koncové skupiny do získaných "živých" polymerů, pomocí speciálních činidel. Dále je žádoucí, aby způsob selektivní polymerace nebo kopolymerace z C_4-frakce probíhal bez vedlejších reakcí a byly přitom zajištěny výše uvedené požadavky.

Způsob selektivní polymerace anebo kopolymerace butadienu z C_4-frakce na homopolymery anebo kopolymery s předem zvolenou molekulovou hmotností v rozmezí od 1 000 do 200 000 a mikrostrukturou od obsahu 90 % 1,4-struktury do 90 % 1,2-struktury, v homogenní fázi za teplot od - 10 do + 100 °C, za teploty a tlaku, při nichž je C_4-frakce kapalná, v přítomnosti iniciátorů, spočívající v tom, že se jako iniciátor polymerace použije dilithioditerdiamin obecného vzorce



kde R_1 a R_2 jsou alkylové zbytky s 1 až 30 atomy uhlíku, s výhodou se 3 až 15 atomy uhlíku, R_3-Li a R_4-Li jsou fenylové skupiny, obsahující vždy 1 atom lithia popřípadě substituované 1 nebo 2 alkylovými skupinami s 1 až 8 atomy uhlíku, mající atom lithia v ortopoloze, a kde n má hodnotu od 1 do 12, s výhodou od 2 do 3.

Polymery připravené z C_4-frakce, obsahující butadien, pomocí katalyzátorů tohoto typu mají stejné vlastnosti, jako kdyby byl k polymeraci použit čistý butadien-1,3. Výhoda, spočívající v úsporách nákladů na separaci butadienu z C_4-frakce a na jeho čištění, je tedy zřejmá. Polymerace může probíhat o sobě známým způsobem.

Je možné provádět polymeraci ve hmotě nebo rovněž podle koncentrace butadienu v C_4--frakci přidávat nepolární rozpouštědla, například benzen, toluen, n-hexan, cyklohexan nebo benzínové frakce. Nejvýhodnější je pracovat bez přídavku nepolárních rozpouštědel jako polymeračního média, přičemž jako rozpouštědla působí nepolymerující složky C_4-frakce. Pro zvýšení obsahu struktury 1,2- v polybutadienu mohou být eventuálně přidávány modifikátory, které způsobují takovéto zvýšení. Jako modifikátory se hodí například polární sloučeniny, jako etery, aminy nebo alkoholáty.

Polymeraci lze provádět při teplotách od - 75 °C do + 150 °C, s výhodou při - 10 °C až + 100 °C, a za atmosférického nebo zvýšeného tlaku.

Jako komonomer pro eventuální kopolymeraci se hodí například přídavek izoprenu, akrylonitrilu, styrenu, alkylenoxidu nebo metylmetakrylátu k C_4-frakci. Je možno připravovat jak blokové kopolymery typu A-B-A, tak kopolymery se statistickým rozdělením monomerních jednotek.

Jelikož jde o stechiometrickou polymeraci, určuje koncentraci iniciátoru požadovaná molekulová hmotnost polymeru. Podle vynálezu lze připravit jak homopolymera, tak kopolymery s velmi vysokou molekulovou hmotností, například 200 000, tak s velmi nízkou, například 1 000 až 8 000. Je rovněž možná funkcionalizovatelnost aktivních koncových skupin řetězců reakcí se známými činidly pro zavádění koncových skupin, jakým je CO_2, etylenoxid nebo epichlorhydrin, čímž se dají s výhodou získat telechelické polymery, s vysokým obsahem 1,4- nebo 1,2-struktury.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že odstraňuje nevýhody známých způsobů, zejména, že není nutno oddělovat butadien z C_4-frakcí před polymerací. Rovněž se ukazuje, že odstraňuje nevýhody, jakou je malá rozpustnost iniciátoru v nepolárních rozpouštědlech, nedosažitelnost iniciačních systémů pro média neobsahující ether, jakož i omezená možnost nastavení molekulové hmotnosti. Dále se ukazuje, že je možno přídavkem solvatačních prostředků, jako modifikátorů, získávat polymery s různou mikrostrukturou v širším rozsahu a tak získávat polymery pro speciální oblasti použití. Polymerace bez přítomnosti etheru potlačuje nežádoucí vedlejší terminační reakce, takže se po funkcionalizaci aktivních polymerů známými funkcionalizačními činidly dají získat telechelické polymery s vysokou funkcionalitou. Proti známému stavu techniky je překvapující, že se těchto efektů dá dosáhnout i při použití C_4-frakce, jako zdroje butadienu.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

Do skleněného autoklávu bylo vloženo 12,7 mmol iniciátoru O,O'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu, rozpuštěného ve 40 ml benzenu, a 90 ml C_4-frakce, která obsahovala 35 % butadienu, rozpuštěné v 520 ml heptanu. Homogenní reakční směs byla míchána po 12 hodin při 85 °C. Po skončení polymerace a odpovídajícím dalším zpracování bylo získáno 20,5 g polybutadienu. Odpovídá to téměř 100 % výtěžnosti. Infračervenou spektroskopickou analýzou byla stanovena mikrostruktura 34 % 1,4-cis, 56 % 1,4-trans a 10 % 1,2-polybutadienu.

Příklad 2

K 30,6 mmol iniciátoru O,O'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu, rozpuštěného v 90 ml tetrahydrofuranu, bylo přidáno 120 ml výše uvedené C_4-frakce, rozpuštěné v 300 ml tetrahydrofuranu. Po 12 hodinách byla polymerace zastavena a výtěžnost polymeru byla téměř 100 %. Analýzou byla zjištěna následující mikrostruktura: 89 % 1,2- a 11 % 1,4-trans jednotek.

Příklad 3

Do kovového autoklávu bylo za míchání vloženo 22,7 mmol O,O'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu jako iniciátoru, rozpuštěného v 50 ml benzenu, a 100 ml již popsané C_4-frakce, rozpuštěné v 50 ml heptanu. K homogennímu roztoku bylo po polymeraci při 60 °C po dobu 12 hodin přidáno 20 ml propylenoxidu za teploty místnosti, načež byla směs opět zahřívána na 60 °C po dobu 2 hodin. Byl získán polymer při výtěžnosti 95 %, který byl bifunkční, měl funkcionalitu 1,84, což bylo stanoveno acidometrickou titrací a měl mikrostrukturu 30 % 1,4-cis, 58 % 1,4-trans a 12 % 1,2-polybutadienu.

Příklad 4

V autoklávu bylo smíseno za stálého míchání 11,4 mmol O,O'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu jako iniciátoru, rozpuštěného v 50 ml benzenu, a 100 ml C_4-frakce spolu s 50 ml trietylaminu. K homogennímu roztoku bylo po 6 hodinové polymeraci při 60 °C přidáno 20 ml propylenoxidu a směs byla ještě jednou zahřívána na 60 °C po dobu 2 hodin.

Získalo se 22,5 g polymeru při výtěžnosti téměř 100 %. Polymer byl bifunkční s funkcionalitou 1,83, což bylo stanoveno acidometrickou titrací a měřením nukleární magnetické rezonance. Polymer měl mikrostrukturu 20 % 1,4-cis, 46 % 1,4-trans a 34 % 1,2-polybutadienu. Osmometricky stanovená relativní střední molekulová hmotnost byla 2 400 a odpovídala do značné míry vypočtené molekulové hmotnosti 2 000, stanovené z poměru monomer-iniciátor.

Příklad 5

Podobně jako v příkladu 4 bylo smícháno 11,4 mmol 0,0'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu jako iniciátoru, rozpuštěného v 50 ml benzenu, a 100 ml C_4-frakce spolu s 50 ml trietylaminu. K homogennímu roztoku bylo po 6 hodinové polymeraci při 60 °C přidáno 26 ml etylenoxidu a znovu byla teplota zvednuta na 60 °C po dobu 2 hodin. Výtěžnost polymeru odpovídala téměř 100 %. Produkt měl funkcionalitu 1,92. Mikrostruktura byla 19 % 1,4-cis, 46 % 1,4-trans, 35 % 1,2-polybutadienu. Osmometricky stanovená relativní střední molekulová hmotnost byla 2 300 a přibližně odpovídala vypočtené molekulové hmotnosti 2 000.

Příklad 6

21,3 mmol 0,0'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu, vloženého do tenkostěnné skleněné nádoby, která byla zatavena, bylo přidáno spolu se 100 ml C_4-frakce do autoklávu. Po uvolnění iniciátoru se reakční směs polymerovala při 60 °C po dobu 6 hodin za míchání a potom bylo přidáno při teplotě místnosti 30 ml etylenoxidu a opět zvýšena teplota na 2 hodiny na 60 °C. Výtěžnost polymeru odpovídá téměř 100 %. Produkt má vysokou funkcionalitu 1,95. Mikrostruktura tohoto polymeru byla 36 % 1,4-cis, 51 % 1,4-trans a 13 % 1,2-polybutadienu. Osmometricky stanovená relativní střední molekulová hmotnost byla 3 200, vypočtená 1 070.

Příklad 7

V roztoku 26 mmol iniciátoru 0,0'-dilithium-N,N'-dibutyl-N,N'-difenyletylendiaminu v benzenu byla přidána směs 35 ml butadienu, obsaženého v 100 ml C_4-frakce, a 15 g styrenu rozpuštěného v 300 ml heptanu. Homogenní reakční směs byla míchána v autoklávu po 12 hodin při 70 °C. S téměř 100 % výtěžkem byl získán kopolymer butadienu a styrenu. Produkt měl obsah styrenu 40 % a polybutadienovou strukturu 90 % 1,4- a 10 % 1,2-jednotek.

Příklad 8

K roztoku 22,8 mmol iniciátoru 0,0-dilithium-N,N'-dioktyl-N,N'-di(m-toluol)etylendiaminu v benzenu bylo po přidání 80 ml trietylaminu přidáváno za míchání v autoklávu 200 ml C_4-frakce. K homogennímu reakčnímu roztoku bylo po polymeraci při 60 °C v průběhu 3 h přidáno 150 mmol benzaldehydu při - 20 °C, načež byla směs míchána 1 h při 30 °C. Funkcionalizovaný polymer měl mikrostrukturu 63 % 1,4- a 37 % 1,2-struktury. Relativní střední molekulová hmotnost byla 2 500, vypočtená molekulová hmotnost 2 000.

Příklad 9

V autoklávu spolu reagovalo za míchání při 65 °C 11,4 mmol 0,0'-dilithium-N,N'-diethyl-N,N'-di(p-toluol)etylendiaminu jako iniciátoru, 100 ml benzenu, 100 ml trietylaminu

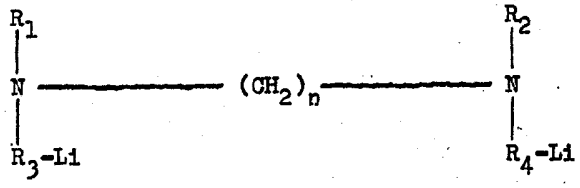
a 100 ml C_4-frakce. Po třech hodinách se reakční směs zchladila na - 20 °C, přidalo se 40 mmol butyrolaktonu a teplota se pomalu zvyšovala za míchání až na 30 °C. Bylo získáno 20 g polymeru s funkcionalitou kolem 2 a s mikrostrukturou 66 % 1,4-struktury a 34 % 1,2-struktury. Osmometricky stanovená relativní molekulová hmotnost byla 2 600, vypočtená hmotnost 2 000.

Příklad 10

11,4 mmol 0,0'-dilithium-N,N'-dimetyl-N,N'-di(bis-(terc.butyl)fenyl)etylendiaminu jako iniciátoru reagovalo spolu se 100 ml benzenu, 150 ml trietylaminu a 100 ml C_4-frakce za míchání v autoklávu při 60 °C. Po 2,5 h byla reakční směs ochlazena na - 20 °C a bylo k ní přidáno 40 ml butyrolaktonu. Teplota se za míchání postupně zvyšovala až na teplotu místnosti. Polymer vysrážený metanolem vykazuje mikrostrukturu 62 % 1,4- a 38 % 1,2.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob selektivní polymerace anebo kopolymerace butadienu z C_4-frakce na homopolymery anebo kopolymery s předem zvolenou molekulovou hmotností v rozmezí od 1 000 do 200 000 a mikrostrukturou od obsahu 90 % 1,4-struktury do 90 % 1,2-struktury, v homogenní fázi, za teplot od - 10 do + 100 °C, za teploty a tlaku, při nichž je C_4-frakce kapalná, v přítomnosti iniciátorů, vyznačený tím, že se jako iniciátor polymerace použije dilithioditerdiamin obecného vzorce



kde R_1 a R_2 jsou alkylové zbytky s 1 až 30 atomy uhlíku, s výhodou se 3 až 15 atomy uhlíku, R_3-Li a R_4-Li jsou fenylové skupiny, obsahující vždy 1 atom lithia, popřípadě substituované 1 nebo 2 alkylovými skupinami s 1 až 8 atomy uhlíku, mající atom lithia v ortopoloze, a kde n má hodnotu od 1 do 12, s výhodou od 2 do 3.