ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237518
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 F 4/48

/22/ Přihlášeno 15 07 83
/21/ /PV 5347-83/
/32/ /31/ /33/ Právo přednosti od 23 07 82
/WP C 08 F/241 902-7/ DD

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 12 86

(75)
Autor vynálezu

GRIEHL VOLKER dipl. chem., HALLE-NEUSTADT,
ANTON ELISABETH dr. dipl. chem., SCHKOPAU /NDR/

(54) Způsob přípravy iniciátorů polymerace, obsahujících lithium

Způsob přípravy iniciátorů polymerace obsahujících lithium reakcí divinylbenzenu s organolithiovou sloučeninou. Roztok divinylbenzenu v uhlovodíkovém rozpouštědle se přidává k roztoku organodilithiové nebo organotrilithiové sloučeniny v uhlovodíkovém rozpouštědle, v éteru nebo ve směsi uhlovodíku s éterem. Molární poměr vinylových skupin v divinylbenzenu k di- nebo trilithiové sloučenině je v rozmezí 1 : 1 až 1 : 10.

Vynález se týká způsobu přípravy iniciátorů polymerace obsahujících lithium s vyšší funkcionalitou reakcí divinylbenzenu s organolithiovou sloučeninou vhodných zejména k přípravě telechelických homopolymerů a kopolymerů aniontově polymerovatelných monomerů, konjugovaných dienů a vinylsubstituovaných aromatických sloučenin.

Výšefunkční organoalkalokovové iniciátory se používají k syntéze hvězdicovitě rozvětvených polymerů a polymerů s koncovými funkčními skupinami s funkcionalitou vyšší než 2 aniontovou polymerací. Jelikož telechelické polymery jsou nízkomolekulární produkty se střední molekulovou hmotností 1 000 až 10 000 musí i iniciátory používané pro jejich přípravu mít nízkou molekulovou hmotnost. Pro polymerace se přednostně používají lithiové iniciátory, neboť mají proti jiným organoalkalokovovým sloučeninám různé výhody, například vyšší stálost, vyšší skladovací stabilitu a dají se používat při vyšších teplotách.

Z NSR-DOS 2 408 696 je známo, že se organotrilithiové iniciátory polymerace dají získat reakcí divinylaromatické sloučeniny, například diizopropenylbenzenu nebo divinylbenzenu s organomonolithiovou sloučeninou, například sekundárním butyllithiem, za tvorby monoaduktu a následnou reakcí monoaduktu, obsahujícího ještě volnou vinylovou skupinu, s organodilithiovou sloučeninou za tvorby organotrilithiové sloučeniny.

Syntézu je třeba provádět za velmi nízkých teplot, zejména v rozsahu 243 až 273 K. Při provádění druhého stupně reakce, tj. reakce monoaduktu s organodilithiovou sloučeninou se mají přidávat terciární aminy, přičemž molární poměr amin : C-Li má být v rozmezí 0,5 : 1 až 4 : 1.

Z NSR-DOS 2 427 955 a 2 521 200 je na druhé straně známo, že při reakci divinylbenzenu s alkyllithiovou sloučeninou za takových molárních poměrů, při nichž se vyskytují volné vinylové sloučeniny, dochází k tvorbě mikrogelových nebo makrogelových zasíťovaných produktů, nevhodných pro použití jako iniciátorů pro přípravu nízkomolekulárních polymerů.

U způsobu podle NSR-DOS 2 408 696 se proto při použití divinylbenzenu musí rovněž v 1. reakčním stupni počítat s výskytem zesíťovaných reakčních produktů. Při použití diisopropenylbenzenu není nebezpečí zasíťování, neboť je podstatně méně reaktivní než divinylbenzen a jeho stropní teplota leží níže. Diisopropenylbenzen však pro technické použití nepřichází v úvahu pro náročnost jeho syntézy.

Nevýhodou způsobu podle NSR-DOS 2 408 696 je rovněž to, že se dají připravit jen trilithiové sloučeniny a pro jejich syntézu je třeba více reakčních stupňů. Přidáváním známých dilithiových sloučenin se však dá dosáhnout i funkcionalit mezi 2 a 3.

Nevýhody výše uvedených způsobů odstraňuje způsob přípravy iniciátorů polymerace obsahujících lithium s vyšší funkcionalitou reakcí divinylbenzenu s organolithnou sloučeninou, který spočívá v tom, že se roztok divinylbenzenu v uhlovodíkovém rozpouštědle přidává k roztoku organodilithiové nebo organotrilithiové sloučeniny v uhlovodíkovém rozpouštědle, v éteru nebo ve směsi uhlovodíku s éterem při molárním poměru vinylových skupin v divinylbenzenu k dilithiové nebo trilithiové sloučenině v rozmezí 1 : 1 až 1 : 10, během 15 až 120 minut za teploty 268 až 303 K. Divinylbenzen lze s výhodou použít ve formě jeho o-, m-, nebo p-isomerů, popřípadě jejich směsí nebo jako technickou směs složenou z divinylbenzenu, etylstyrenu a dietylbenzenu.

Přitom v závislosti na použitém metalačním prostředku, tj. di- nebo trilithiové sloučenině a na molárním poměru vinylových skupin k metalačnímu prostředku vzniknou buď čisté tetra- nebo hexalithiové sloučeniny, popřípadě směsi z tetra- nebo hexalithiové sloučeniny a di- nebo trilithiové sloučeniny. Čisté vícefunkční lithiové iniciátory se získají při molárním poměru vinylových skupin k metalačnímu prostředku 1 : 1.

Technické směsi se zpravidla skládají z

a/ 10 až 70 hmotnostních % divinylbenzenu,
b/ 80 až 30 hmotnostních % etylstyrenu a
c/ asi 10 hmotnostních % dietylbenzenu.

Při dodržení molárních poměrů vinylových skupin k metalačnímu prostředku vznikají potom směsi z tetralithiových a dilithiových sloučenin, popřípadě směsi z hexalithiových a trilithiových sloučenin. Takovéto směsi iniciátorů mají při přípravě polymerů s koncovými funkčními skupinami význam, neboť polymerní řetězce s nízkou funkcionalitou působí při zesíťování jako prodlužovače řetězců se stejnou chemickou strukturou polymerních řetězců.

Jako organodilithiová sloučenina se dají s výhodou použít dilithiové adukty konjugovaných dienů, zejména butadienu, nebo isoprenu nebo dilithiumalkaly, zejména dilithiumbutan a jako organotrilithiová sloučenina reakční produkt divinylbenzenu a sekundárního butyllithia v molárním poměru 2 : 3. Jako uhlovodíkové rozpouštědlo se použijí alifatické nebo aromatické uhlovodíky, zejména benzen nebo toluen a jako éter alifatický nebo cykloalifatický éter, zejména dietyléter, metylterc.butyléter nebo tetrahydrofuran.

Iniciátory podle vynálezu mají střední molekulovou hmotnost menší než 500 a jsou tím zvláště vhodné pro syntézu nízkomolekulárních polymerů. Vícefunkční molekuly iniciátoru jsou nerozpustné v reakčním médiu. Dají se izolovat známými separačními postupy, jako filtrací nebo odstřeďováním. Dají se však používat jako suspenze pro další reakce nebo převést do rozpustné formy přídavkem polymerovatelného monomeru.

Vynález umožňuje připravovat jednostupňovou reakcí z lehce přístupných výchozích surovin nízkomolekulární, nezesíťované a vícefunkční organolithné iniciátory polymerace, vhodné pro syntézu telechelických polymerů s vyšší funkcionalitou aniontovou polymerací.

P ř í k l a d 1

Příprava tetralithiového iniciátoru byla provedena tak, že se do sulfonační baňky o obsahu 750 ml, opatřené míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou a přívodem argonu, vložilo 400 ml jednomolárního roztoku dilithiového aduktu butadienu, obsahujícího 2 monomerní jednotky v molekule, ve směsi toluenu a tetrahydrofuranu v objemovém poměru 85 : 15. Z kapací nálevky se v průběhu 30 minut za teploty 268 K přidalo po kapkách 21,6 g, tj. 0,2 molu, m-divinylbenzenu, rozpuštěného v 100 ml toluenu. Potom se směs míchala ještě 1 h. Během přikapávání a míchání vypadávala z roztoku vytvořená tetralithiová sloučenina. Suspenze se za míchání funkcionalizovala 1 molem etylénoxidu k stanovení stupně metalace. Po hydrolýze vodou, oddělení vodní fáze a odstranění rozpouštědla na vakuové rotační odparce byl analyticky zkoumán funkcionalizovaný iniciátor. Měl střední molekulovou hmotnost 480, stanovenou osmózou v parní fázi, a obsah hydroxylových skupin 13,46 %, z čehož vychází výpočtem funkcionalita 3,8.

P ř í k l a d 2

Příprava směsi dilithiového a tetralithiového iniciátoru byla provedena tak, že se k roztoku 0,24 molu dilithiumbutanu v 300 ml metylterc.butyléteru přidávalo po kapkách v průběhu 60 minut při 303 K 25,2 ml technické směsi divinylbenzenu, obsahující 30 mol. % etylstyrenu a 60 mol. % divinylbenzenu, rozpuštěné v 150 ml benzenu. Molární poměr dilithiumbutanu k vinylovým skupinám v technické divinylbenzenové směsi byl 1 : 1. Z jasného bezbarvého roztoku vypadává žlutavá sraženina. Iniciátor byl dále hydroxylován a zpracován stejně jako v příkladu 1. Střední molekulová hmotnost funkcionalizovaného iniciátoru byla 340, obsah hydroxylových skupin byl 16,5 %, čemuž odpovídá střední funkcionalita 3,3.

P ř í k l a d 3

Příprava hexalithiového iniciátoru byla provedena tak, že se opakoval příklad 1 s tím

rozdílem, že se místo dilithiové sloučeniny použilo 0,4 molu trilithiového aduktu m-divinylbenzenu a sekundárního butyllithia v 200 ml benzenu a po kapkách se přidalo 0,2 molu p-divinylbenzenu při 278 K. Funkcionalizovaný iniciátor měl střední molekulovou hmotnost 830, obsah hydroxylových skupin 11,8 % a funkcionalitu 5,75.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy iniciátorů polymerace obsahujících lithium s vyšší funkcionalitou reakcí divinylbenzenu s organolithnou sloučeninou, vyznačující se tím, že se roztok divinylbenzenu v uhlovodíkovém rozpouštědle přidává k roztoku organodilithiové nebo organotrilithiové sloučeniny v uhlovodíkovém rozpouštědle, v éteru nebo ve směsi uhlovodíku s éterem při molárním poměru vinylových skupin v divinylbenzenu k dilithiové nebo trilithiové sloučenině v rozmezí 1 : 1 až 1 : 10, během 15 až 120 minut za teploty 268 až 303 K.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije divinylbenzen ve formě svých o-, m- nebo p-isomerů popřípadě jejich směsí nebo jako technická směs složená z divinylbenzenu, etylstyrenu a dietylbenzenu.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že se jako organodilithiová sloučenina použijí dilithiové adukty konjugovaných dienů, zejména butadienu nebo isoprenu nebo dilithiumalkany, zejména dilithiumbutan a jako organotrilithiová sloučenina reakční produkt divinylbenzenu a sekundárního butyllithia v molárním poměru 2 : 3.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že se jako uhlovodíkové rozpouštědlo použijí alifatické nebo aromatické uhlovodíky, zejména benzen nebo toluen a jako éter alifatický nebo cykloalifatický éter, zejména dietyléter, metylterc.butyléter nebo tetrahydrofuran.

Severografia, n. p., MOST Cena 2,40 Kčs