ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209263
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 08 F 4/48
C 08 F 112/08
C 08 F 136/08

(22) Přihlášeno 14 03 79
(21) (PV 1686-79)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 05 83

(75)
Autor vynálezu KAŠPAR MIROSLAV CSc. a TREKOVAL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy hvězdicovitých polymerů styrenu a dienů

Vynález se týká způsobu přípravy hvězdicovitých polymerů styrenu a dienů terminovaných hydroxylovou skupinou v každém ze tří řetězců.

Hvězdicovité polymery o počtu řetězců větším než dva, zakončené reaktivní skupinou schopnou zesíťování jsou v současné době velmi atraktivní výchozí látky k přípravě definovaných síťovaných polymerů adicí či kondensací s vhodnými bifunkčními činidly, zejména k přípravě tzv. kapalných kaučuků. Metodami aniontové polymerisace lze tyto látky připravit pomocí vícefunkčních monomerů například divinylbenzenu, ovšem s tím omezením, že místa větvení jsou dána víceméně statisticky, jakož i počet řetězců v molekule. Distribuce funkčnosti polymeru je v těchto případech velmi široká.

Nyní se ukázalo, že způsobem podle vynálezu je možné připravit hvězdicovité polymery styrenu nebo dienů terminovaných hydroxylovou skupinou v každém ze tří řetězců:

$$HO-(CH_2)_2-(M)_n-C_6H_4-CH-(M)_n-(CH_2)_2-OH$$
$$C_6H_5-CH-(M)_n-(CH_2)_2-OH,$$

kde M je $-CH(C_6H_5)-CH_2-$,
$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$, případně
$-CH_2-CH=CH-CH_2-$.

Způsob přípravy hvězdicovitých polymerů styrenu a dienů zakončených hydroxylovou skupinou podle vynálezu spočívá v tom, že se monomery polymerisují aniontovou koordinační polymerisací v přítomnosti difenylethyltrilithia jako iniciátoru.

Za použití difenylethyltrilithia (Li-C_6H_4-CH-(Li)-CH(Li)-C_6H_5) jako iniciátoru dochází k současnému růstu všech tří řetězců z jedné molekuly tohoto trifunkčního iniciátoru.

Byla studována reaktivita všech atomů lithia v molekule iniciátoru metodou NMR stanovení počtu protonů na zbytku iniciátoru v nízkých oligomerech po terminaci vodou a bylo zjištěno, že rozdíly v reaktivitě jsou nepodstatné. Zvláště v případě dienových monomerů, kde rychlost iniciačního kroku reakce je podstatně vyšší než rychlost propagace, rozdíly v reaktivitě podstatně neovlivní délku jednotlivých řetězců polymeru.

Terminace „živého" polymeru byla prováděna ethylenoxidem. Tato reakce probíhá velmi pomalu vzhledem k nízké rozpustnosti hydroxylovaného produktu v reakčním prostředí. Nemá-li dojít k podstatnému snížení funkčnosti, je třeba zajistit dobré promíchání reakční směsi po přidání ethylenoxidu. Velký nadbytek ehtylenoxidu způsobuje adici více skupin $-CH_2-CH_2-O-$ na každou větev polymeru, což sice nezmění konečnou funkč-

nost polymeru, avšak nastává změna ve vlastnostech polymeru (příklad 3). Polymerisační stupeň je možno vhodnou volbou poměru iniciátoru k monomeru volit v rozsahu jako u běžných alkyllithných iniciátorů. Vzhledem k velké citlivosti iniciátoru i „živého" polymeru k vodním parám, ke kyslíku a ke kysličníku uhličitému je třeba provádět reakci v inertním prostředí a ethylenoxid používat pečlivě vysušený – nejlépe hydridem vápenatým. Současně s vlastními experimenty byly prováděny kontrolní reakce za stejných podmínek, výsledné polymery však byly terminovány vodou a GLC analysou byl stanovován residuální monomer (přímo) a residuální iniciátor (jako difenylethan). Pomocí těchto údajů byla volena reakční doba tak, aby zpolymeroval prakticky všechen monomer, z konverse iniciátoru pak byl vypočten střední polymerační stupeň. Získané vzorky hydroxylem zakončených polymerů byly podrobeny síťování s difenylmethandiisokyanátem, získané polymery nebyly rozpustné v žádném běžném rozpouštědle, ani v dimethylformamidu za tepla.

Vynález je dále objasněn na příkladech. Všechny reakce byly prováděny ve vysokém vakuu, aparatura byla sušena přežíháním plamenem a několikanásobným proplachováním argonem a odčerpáním. Iniciátor byl připravován přímo v reakční nádobě z p-bromstilbenu a kovového lithia ve formě jemného prachu v přebytku podle čs. autorského osvědčení č. 203 519.

Příklad 1

V reakční ampuli objemu 25 ml pod argonem bylo mícháno dvě hodiny 5 milimolů (1,3 g) p-bromstilbenu s 0,5 g lithného prachu v 15 ml absolutního diethyletheru (sušeného slitinou Na/K) za normální teploty; poté byla ampule ochlazena kapalným N_2 a argon odčerpán. Pod vysokým vakuem bylo z vedlejší baňky nadestilováno 60 milimolů (6 ml) isoprenu (sušeného hydridem vápenatým), načež byla ampule odtavena a ponechána 12 hodin při laboratorní teplotě. Po zpolymerování bylo do chlazené vedlejší ampulky spojené s reakční ampulí rozbitnou přepážkou pod vysokým vakuem nadestilováno 0,5 ml suchého ethylenoxidu (suš. CaH_2), ampulka zatavena a přepážka magnetickým tloučkem rozbita. Reakční ampulí bylo občas intensivně protřepáváno do odbarvení reakční směsi (2 až 3 hodiny) za laboratorní teploty. Polymer byl po otevření ampule vysrážen do methylalkoholu a dvakrát přesrážen z chloroformu. Konverse iniciátoru byla stanovena 79,5 %, což odpovídá polymeračnímu stupni 15, tj. 3× pentamer.

Analysa: 85,24 % C, 11,8 % H, 2,96 % O, což odpovídá 2,47 atomu kyslíku na molekulu polymeru.

Příklad 2

Při práci se postupovalo jako v předchozím případě, jen reakční nádobu tvořila baňka o objemu 250 ml pro lepší míchání směsi. Jako rozpouštědlo byla použita směs 20 ml suchého benzenu (sušený nad slitinou Na/K) s 5 ml abs. diethyletheru. Reakční doba s ethylenoxidem byla prodloužena na 6 hodin.

Analysa: 84,87 % C, 11,81 % H, 3,29 % O, což odpovídá 2,74 atomu kyslíku na molekulu polymeru.

Konverse iniciátoru 80 %, tj. 3× pentamer.

Příklad 3

Postup byl analogický jako v příkladě 2, jen dávka ethylenoxidu byla zvýšena na 5 ml a reakční doba s ethylenoxidem prodloužena na 1 den.

Konverse iniciátoru činila 76 %, což odpovídá střednímu polymeračnímu stupni 3 × 5,26.

Analysa: 81,70 % C, 11,10 % H, 7,17 % O, což odpovídá 3,75 atomům kyslíku na molekulu polymeru.

Příklad 4

Postup byl analogický jako v příkladě 1, jen místo isoprenu bylo použito 60 milimolů (6,91 ml) styrenu, sušeného hydridem vápenatým a 10 ml suchého benzenu. Konverse iniciátoru činila 65 %, což odpovídá střednímu polymeračnímu stupni 3 × 6,15.

Střední funkčnost 2,5 atomu kyslíku na molekulu polymeru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy hvězdicovitých polymerů styrenu a dienů zakončených hydroxylovou skupinou, vyznačený tím, že se monomery polymerují aniontovou polymerací v přítomnosti difenylethyltrilithia jako iniciátoru.

2. Způsob přípravy hvězdicových polymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace provádí v roztoku bezvodých rozpouštědel, kterými jsou alifatické ethery s výhodou ethylether nebo aromatické uhlovodíky s výhodou benzen.

3. Způsob přípravy hvězdicových polymerů podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se polymerace provádí při teplotě 0 °C až 30 °C s výhodou při 20 °C.