



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

226 768

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 12 79
(21) PV 8826-79

(32)(31)(33) Právo přednosti
18 12 78 (WP C 08 F/209 835)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 08 85

(51) Int. Cl. C 08 F 297/04
C 08 F 36/04
C 08 F 4/48

(75) ANTONOVÁ ELISABETH dipl. chem., SCHKOPAU,
Autor vynálezu GRIEHL VOLKER dipl. chem.,
STUBENRAUCH DIETER ing. chem.,
SCHULZ HANS-PETER ing. chem., HALLE-NEUSTADT,
SINGER HANS prof. dr. dipl. chem., SCHKOPAU (NDR)

(54) Způsob přípravy bifunkčních polymerů

Způsob přípravy bifunkčních polymerů aniontovou polymerací dilithiovými sloučeninami v nepolárních rozpouštědlech. Jako iniciátoru se používají dilithiové adukty konjugovaných dienů, popřípadě substitovaných, připravené ve směsi toluen-tetrahydrofuran, benzentetrahydrofuran nebo dietyléter tetrahydrofuran. Tyto roztoky iniciátorů umožňují homogenní polymeraci v uhlovodících bez přerušování řetězce štěpením éteru, takže se dají výhodně připravovat polymery s jednou funkční skupinou na každém konci řetězce, popřípadě blokové kopolymery typu A-B-A.

Vynález se týká způsobu přípravy bifunkčních polymerů aniontovou polymerací konjugovaných dienu a/nebo vinyl substituovaných aromatických monomerů pomocí dilithiových sloučenin v nepolárních rozpouštědlech. Takovéto polymery se používají pro syntézu polymerů s koncovými funkčními skupinami a pro definované blokové kopolymery typu A-B-A, přičemž tyto polymery mají předem stanovou molekulovou hmotnost a velmi úzkou distribuci molekulových hmotností.

V tomto oboru je známo, že takovéto polymery se zpravidla připravují aniontovou polymerací v přítomnosti dilithiových organosloučenin za stechiometricky kontrolované reakce (Faserforschung und Textiltechnik 25 (1974) 5, str. 191; USA 3 135 716; DE-OS 2 425 924; SSSR 296 775). Avšak pro přípravu monodisperzních bifunkčních "živých" polymerů je žádoucí, aby se aniontová polymerace dala provést bez přerušení řetězce za použití rozpustných dilithiových iniciátorů. Ideální způsob přípravy bifunkčních polymerů s úzkou distribucí molekulových hmotností spočívá v homogení aniontové polymeraci s organolithiovými iniciátory v nepolárních rozpouštědlech. Difunkční lithiové iniciátory však zpravidla vykazují velice omezenou rozpustnost v uhlovodících. V rozličných patentových spisech se vyzdvihují jako zvláště vhodné iniciátory dilithiové adukty konjugovaných dienu, zejména 1,3-butadienu, izoprenu a 2,3-dimetylbutadienu, obsahující 1 až 7 dienových jednotek (DE-PS 116 9674, DE-AS 1170645, NDR 99 170). Pro tvorbu těchto alkalokových aduktů je nezbytně třeba éter jako reakční médium, neboť se nedají připravovat v rozpouštědle s nižší dielektrickou konstantou, přičemž ve všech známých způsobech se étery používají při nejmenším ve stechiometrickém množství ve vztahu ke kovovému lithiu, aby se dosáhlo rozumných výtěžků organodilithiové sloučeniny a přitom zajistila rozpustnost iniciátoru. Jestliže se s těmito roztoky iniciátoru, obsahujícími éter provede polymerace dochází velice snadno ke snižování iniciační a polymerační aktivity v důsledku štěpení éteru, neboť dilithiové sloučeniny jsou jen po velmi krátkou dobu stabilní v polárních rozpouštědlech (NSR DOS 2 003 384, USA 3 388 178, Liebigs Ann. Chem. 747 (1971), str 70 až 83). Známé způsoby předpokládají proto, že před polymerační reakcí se provede úplná nebo částečná náhrada éteru nepolárním rozpouštědlem (USA 3 377 404, USA 3 388 178, NSR DAS 1 768 188, NSR DOS 1 817 479). Podmínky, které jsou potřebné pro odstranění éteru, vedou však často již samy o sobě k částečné deaktivaci éteru jeho reakcí s éterem, takže výsledné roztoky mono a dilithia obsahují i inaktivní molekuly iniciátoru. S takovými roztoky iniciátoru není možné připravovat polymery s koncovými funkčními skupinami na obou koncích, popřípadě blokové kopolymery typu A-B-A.

Záměna rozpouštědla jiným před polymerací dále vede ke zvýšení provozních nákladů. Výsledné roztoky mají kromě toho podle NSR DOS 2 148 147 tu nevýhodu, že jsou velmi viskózní a obsahují trochu nerozpuštěného produktu, což z hlediska použití jako iniciátoru pro homogenní aniontovou polymeraci konjugovaných dienu a vinylsubstituovaných aromatických monomerů představuje nevýhodu. Pro udržení rozpustnosti iniciátorů v uhlovodíkových rozpouštědlech se provádí často prodloužení řetězce dilithioorganosloučeniny přidáním dostatečného množství konjugovaného dienu. Tyto iniciátory, však vykazují poměrně vysoké molekulové hmotnosti a malé koncentrace iniciátorů a jsou proto použitelné pro syntézu níže-

komolekulárních polymerů jen v omezené míře.

Rovněž přísada slabě solvatizujících arylalkyléterů, diaryléterů a terciálních aminů při syntéze iniciátoru, popřípadě při záměně rozpouštědla tak, jak je to popsáno v NSR DOS 2 148 147 a Fr. 2 154 978, je na základě nákladů na aromatické étery neekonomická a přináší těžkosti při oddělování vysoko vřoucího éteru popřípadě aminů z konečného produktu.

Cílem vynálezu je polymerovat konjugované dieny a vinylaromatické monomery prostřednictvím takových alkalokovových iniciátorů, které zajišťují bifunkčnost výsledných "živých" polymerů a pomocí nichž je možno připravovat polymery a blokové kopolymery typu A-B-A, mající na každém konci řetězce bifunkční skupinu a které vykazují úzkou distribuci molekulových hmotností. Přitom je žádoucí vyhnout se všem nevýhodám známých způsobů, jako je snížení iniciační a polymerační aktivity následkem štěpení éteru, nebo náhradě éteru nepolárním rozpouštědlem, se všemi jejich nevýhodnými následky, např. prodloužení řetězce dilithioorganosloučeniny pro udržení rozpustnosti iniciátorů v uhlovodíkových rozpouštědlech nebo neekonomickému použití slabě solvatizujících přísad.

Toho se dosahuje použitím způsobu přípravy bifunkčních polymerů aniontovou polymerací konjugovaných dienů a/nebo vinylsubstituovaných aromatických polymerů pomocí dilithiových sloučenin v nepolárních rozpouštědlech podle vynálezu, který spočívá v tom, že se jako iniciátor použijí dilithiové adukty substituovaných nebo nesubstituovaných konjugovaných dienů, obsahující 2 až 6 monomerních jednotek na molekulu, připravené ve směsi toluen-tetrahydrofuran, benzen-tetrahydrofuran nebo dietyléter-tetrahydrofuran, při podílu tetrahydrofuranu 5 až 30 objemových %.

Tento způsob umožňuje připravovat blokové kopolymery butadienu typu A-B-A nebo polymery s koncovými skupinami na obou koncích s libovolně vysokou molekulovou hmotností. Po jejich funkcionalizaci se dají získat aktivní polymery telechelického typu s vysokou funkcionalitou. Konjugovaným dienem může být zejména butadien nebo izopren, vinylaromatickým monomerem, styren nebo alfametylstyren. Použití rozpustné organodilithiové polymerační iniciátory se připravují reakcí lithia s konjugovaným dienem, obsahujícím 4 až 12 uhlíkových atomů, jako je např. 1,3-butadien, izopren nebo 2,3-dimethyl-1,3-butadien v přítomnosti katalytických množství polycyklického aromatického uhlovodíku, jako je např. naftalen, antracen nebo difenyl, ve směsi toluenu s tetrahydrofuranem nebo benzenem s tetrahydrofuranem nebo dietyléterem s tetrahydrofuranem, která obsahuje 5 až 30 objemových % tetrahydrofuranu, vztaženo na celkový objem rozpouštědla, a to při 10 až 30 °C v průběhu 1 až 3 hodin. Výsledné roztoky dilithiumdienyloligomerů jsou vysoce koncentrované a vykazují koncentraci 1,6 až 2,6 gramů lithia na 1 litr, z čehož 90 až 98 % je ve formě polymeračně aktivní C-Li vazby. Na základě vysoké koncentrace lithia a nízkého podílu silně polárních rozpouštědel v roztoku iniciátoru se dostanou s iniciátorem do polymeračního systému jen minimální množství polárních rozpouštědel, takže nedochází ke snižování polymerační aktivity vedlejšími reakcemi.

Samotné roztoky iniciátoru se dají uchovávat po dobu 2 až 4 týdnů, aniž dojde k ztrátě jejich iniciační aktivity, pokud jsou skladovány při teplotách pod + 5 °C v inertní atmosféře. Monomery, které se dají polymerovat v přítomnosti těchto roztoků iniciátorů

jsou konjugované dieny jako například 1,3-butadien, izopren, 2,3-dimetyl-1,3-butadien a 1,3-hexadien, jakož i vinylsubstituované aromatické sloučeniny například styren, alifametylstyren, 1-vinylnaftalen a 2-vinylnaftalen.

Polymerace se při tom provádí za takových podmínek jaké jsou běžné pro aniontovou roztokovou polymeraci pomocí alkaloorganokovových iniciátorů. Jako rozpouštědlo jsou vhodné alifatické cykloalifatické a aromatické uhlovodíky, jako například benzen, toluen n-hexan, n-heptan, cyklohexan nebo benzinové frakce. Polymeraci je možno provádět při -75 až $+150$ $^{\circ}\text{C}$ za atmosférického tlaku nebo zvýšeného tlaku.

V důsledku použití oligomerních dilithiumdienylových sloučenin jako iniciátorů je iniciační doba tak malá, že polymerační reakce začne prakticky okamžitě a doba procesu je krátká. Polymerační doby se v průměru pohybují mezi 1 až 3 hodinami.

Množství iniciátorů, které je nutno použít se stanoví na základě požadované molekulové hmotnosti polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Je možno připravovat homopolymery a kopolymery s vysokými molekulovými hmotnostmi, například 200000, stejně jako s velmi nízkou molekulovou hmotností, například 1000 až 10000. Aktivní konce řetězců výsledných "živých" polymerů se dají známým způsobem funkcionalizovat elektrofilními činidly, tvořícími koncové skupiny, jako například CO_2 alkyleneoxidy, epichlorhydrin nebo gamma-butyrolakton, takže se dají připravovat velmi výhodně telechelické polymery, které mají na každém konci řetězce jednu funkční skupinu.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se dá provádět homogenní aniontová polymerace v uhlovodících, aniž je nutno provádět před polymerací záměnu rozpouštědla u roztoku iniciátoru, a že během polymerační reakce nedochází k přerušování řetězců reakcí aktivních center s étery, takže se po funkcionalizaci aktivních polymerů dají získat telechelické polymery s vysokou funkcionalitou.

Uváděné příklady dále objasňují způsob podle vynálezu, aniž jej jakkoliv omezují.

Příklad 1

1,233 mol oligoizopropenyldilithia, rozpuštěného v 1,65 l směsi toluenu s tetrahydrofuranem (objemový poměr 85 : 15), se rozpustí v 8,55 l toluenu. K tomuto roztoku se v průběhu 2 hodin přidává 3,1 kg butadienu při 10 $^{\circ}\text{C}$. Po skončení přidávání butadienu se směs ještě míchá dalších 0,5 hodin a potom se polymerace přeruší pomocí kysličníku uhličitého. Po převedení vytvořeného karboxylátu na polybutadiendikarbonovou kyselinu pomocí plynné HCl se polymer vysráží metanolem a suší za vakua při 50 $^{\circ}\text{C}$. Molekulová hmotnost polymeru se stanovuje osmometrií v parní fázi v metyletylketonu. Odpovídá vypočtené hodnotě 2 500. Obsah karboxylu se stanovuje titrací alkoholovým roztokem KOH . Obsah karboxylu je 3,53 %, což odpovídá funkcionalitě 1,96.

Příklad 2

K roztoku 1,035 mol oligoizopropenyldilithia v 1,4 l dietyléter-tetrahydrofuranové směsi (objemový poměr 70 : 30) se přidá 9,9 l n-hexanu a k němu se přidává v průběhu 2 hodin 2,6 kg butadienu. Polymerační teplota je 15 $^{\circ}\text{C}$. Po skončení polymerace se funkcionalizuje etylenoxidem a hydrolyzuje vodou. Izolovaný polymer má molekulovou hmotnost, stanovenou osmometrií v parní fázi, 3000 a obsah hydroxylů 1,09 %, z čehož vyplývá funkcionalita 1,93.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy bifunkčních polymerů aniontovou polymerací konjugovaných dienů a/nebo vinylsubstituovaných aromatických monomerů pomocí dilithiových sloučenin v nepolárních rozpouštědlech, vyznačený tím, že se jako iniciátor použijí dilithiové adukty substituovaných nebo nesubstituovaných konjugovaných dienů, obsahující 2 až 6 monomerních jednotek na molekulu, připravené ve směsi toluen-tetrahydrofuran, benzen-tetrahydrofuran nebo dietyleter-tetrahydrofuran, při podílu tetrahydrofuranu 5 až 30 objemových %.