



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233409

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 26 07 82
(21) (PV 5617-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 27 07 81
(WP C 08 F/232 095)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³

C 08 F 36/04
(C 08 F 36/04,
36/06, 36/08)
C 08 F 236/10
C 08 F 236/12
C 08 F 4/48

(75)

Autor vynálezu

ANTONOVÁ ELISABETH dr. dipl.-chem., SCHKOPAU,
SCHREEROVÁ HEIKE dr. dipl.-chem., BRÄUNINGOVÁ INGRID dipl.-chem.,
SCHOLZ PETER dr. dipl.-chem., JENA, KLEIN WILFRIED dipl.-chem.,
WÜNSCHENSUHL, FRÖHLICH HANS-OTTO dipl.-chem., JENA-LOBEDA, (NDR)

(54) Způsob přípravy homopolymerů dienů -1,3 a kopolymerů butadienu
-1,3 a izoprenu, jakož i kopolymerů diolefinů -1,3 s vinylovými monomery

Způsob přípravy homopolymerů dienů
1,3 a kopolymerů butadienu 1,3 a izoprenu,
jakož i kopolymerů diolefinů 1,3 s viny-
lovými monomery na živé polymery pomocí
iniciátoru na bázi multilithinum diterc-
diaminu.

Vynález se týká způsobu přípravy homopolymerů dienu-1,3 a kopolymerů butadienu-1,3 a izoprenu, jakož i kopolymerů diolefinů-1,3 a vinylovými monomery, zvláště styrenem a alifametylstyrenem na živé polymery o nízké až střední molekulové hmotnosti, majících po přidání odpovídajících činidel k polymeru, zejména etylénoxidu, oxidu uhličitýho, etylen-diaminu a etylénsulfidu na koncích řetězců funkční skupiny, zejména -OH, -COOH, -NH₂, -SH, s mikrostrukturou polymeru dienu -1,3 nastavitelnou předem na hodnotách v rozmezí 75 % struktury 1,4 až 90 % struktury 1,2, přičemž se polymerace provádí v homogenní kapalně fázi v nepolárních parafinických, olefinických a/nebo aromatických rozpouštědlech v přítomnosti multifunkčních alkalokovových iniciátorů, popřípadě s přísadou polárních látek, který spočívá v polymeraci v přítomnosti iniciátorů nového typu.

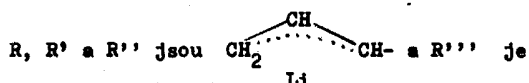
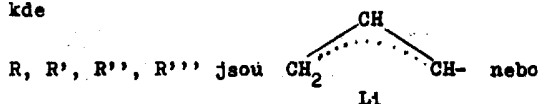
Je známo, že se aniontovou polymerací s bifunkčními organodilithiovými sloučeninami ve stechiometricky kontrolovatelných reakcích dají připravit na rozdíl od polymerací např. s butyllithiem, za použití např. čistého butadienu jako monomeru, polymery s úzkým rozdělením molekulových hmotností (Faserforschung und Textiltechnik 25 /1974/ 5, str. 191; MSR-DOS 2 425 924, SSSR 296 775). Většina z těchto bifunkčních a multifunkčních dialkalokovových iniciátorů není rozpustná v uhlovodících, zejména v benzínových frakcích nebo jsou rozpustné jen málo.

Nelze je proto použít pro přípravu dienuvých polymerů o relativně nízké molekulové hmotnosti, např. v rozmezí 1 000 až 6 000 g/mol, s úzkým rozdělením molekulových hmotností a současně s vysokým obsahem struktury 1,4. Rovněž přidavek malého množství monomeru na počátku, který má ovlivnit rozpustnost iniciátoru v apolárních podmínkách, vytvoření živého oligomeru je velmi problematický a vede většinou k široké distribuci molekulových hmotností, spojené často s nižší účinností iniciátoru.

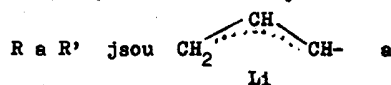
Většina bifunkčních a multifunkčních iniciátorů na bázi lithia se dá připravit jen v přítomnosti silnější polárních rozpouštědel. Provádí-li se s takovými roztoky iniciátoru, obsahujícími zejména éter, polymerace, při pokojové a vyšší teplotě, objevují se velice snadno vedlejší reakce jako přerušování řetězců, přenos řetězce, štěpení éteru apod. S tím je spojen pokles obsahu aktivních vazeb Li-C v polymerní směsi, což vede ke strátám na funkcionalitě, jakož i ke zvýšení obsahu struktury 1,2 dienuvého polymeru.

Je známo homopolymerovat a kopolymerovat 1,3-diolefiny v čisté formě pomocí speciálních bifunkčních a multifunkčních alkalokovových iniciátorů, které jsou tepelně stabilní, s použitím nepolárních rozpouštědel, neobsahujících éter, přičemž tyto iniciátory jsou dobře rozpustné (např. NDR 137 804, USA 3 193 596).

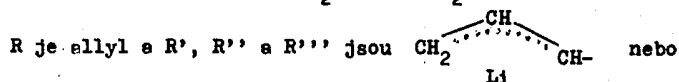
Tyto nevýhody jsou odstraněny u způsobu přípravy homopolymerů dienu-1,3 a kopolymerů butadienu-1,3 a izoprenu, jakož i kopolymerů diolefinů-1,3 s aniontově kopolymerovatelnými monomery, zejména styrenem a alifametylstyrenem, akrylonitrilem, alkylénoxidem nebo metylmetakrylátem na živé polymery o nízké až střední molekulové hmotnosti s mikrostrukturou polymeru dienu-1,3 nastavitelnou předem na hodnotách v rozmezí 75 % struktury 1,4 až 90 % struktury 1,2, přičemž se polymerace provádí v homogenní kapalně fázi v nepolárních parafinických olefinických a/nebo aromatických rozpouštědlech, popřípadě v jejich směsích s polárními rozpouštědly, v přítomnosti multifunkčních alkalokovových iniciátorů, spočívající v tom, že se diolefiny-1,3 a vinylové monomery polymerují v přítomnosti stechiometrického množství iniciátoru na bázi multilithiumditercediainů typů $RR'N(CH_2)_nNR''R'''$, kde



$R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, přičemž R'''' je iso-alkyl, n-alkyl, cykloalkyl, aryl nebo arylalkyl s 2 až 8 atomy uhlíku nebo

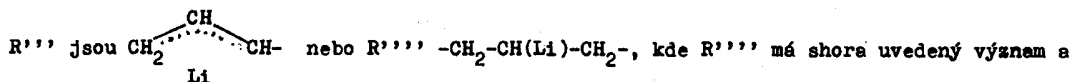


R'' a R''' jsou $R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, kde R'''' má shora uvedený význam, nebo



$R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, kde R'''' má shora uvedený význam, nebo

R a R' jsou allyl a R'' jakož i



n je 2 až 6.

Pro přípravu polymerů s mikrostrukturou 1,3-polybutadienu převážně 1,4 se polymerace provádí v nepřítomnosti polárních rozpouštědel, zatímco při přípravě polymerů s mikrostrukturou 1,2 jsou přítomna polární rozpouštědla. Polymerace se s výhodou provádí v rozsahu teplot od 263 do 373 K.

Jako konjugované dieny se použijí s výhodou butadien-1,3 a izopren, jako komonomery se pro statistickou kopolymeraci hodí zejména vinylaromatické sloučeniny jako styren, nebo akrylonitril, alkylenoxid popřípadě metylmetakrylát. Komonomery jsou vhodné při přípravě blokových kopolymerů typu A-B-A, přičemž B je polybutadienový blok.

Jelikož se jedná o stechiometrickou polymeraci je koncentrace iniciátoru určena požadovanou molekulovou hmotností polymeru. Funkcionalizací živých polymerů lze připravovat funkcionalizované homopolymery a kopolymery o velmi nízké molekulové hmotnosti, např. 1 000, jakož i se střední molekulovou hmotností, např. 20 000 až 50 000.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že odstraňuje nevýhody známých způsobů jako jsou nerozpustnost iniciátoru a nízká účinnost iniciátorů v nepolárních rozpouštědlech, lze je připravit i v neéterickém prostředí, dosahuje se úzké distribuce molekulových hmotností a vyšší funkcionalita živého polymeru ve srovnání se známými způsoby.

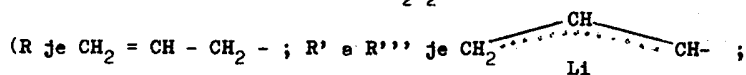
Způsob podle vynálezu umožňuje řídit přidávkou solvatačních prostředků různého typu a množství jako modifikátoru mikrostruktury polybutadienu mikrostruktury v rozmezí od 75 % 1,4 do 90 % 1,2 a tak připravovat funkcionalizované polymery pro různé speciální použití. Polymeraci v nepřítomnosti éteru se potlačí nežádoucí terminační reakce, takže lze získat funkcionalitu 2 až 4.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na příkladech provedení, při nichž se používalo vodoprosté rozpouštědlo vysokého stupně čistoty, a nejčistší argonová atmosféra.

Příklad 1

V 35 mmol iniciátoru $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$

(I)



R'' je $R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$ (R'''' je iso- C_4H_9),

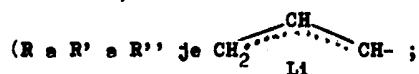
rozpuštěného v 200 ml benzenu se při 313 K polymeruje 980 mmol butadienu. Polymerace se ukončí po 150 minutách a roztok se ochladí na 268 K. Nyní se přidá se míchání 220 mmol etylén-oxidu, načež roztok ihned stuhne na pevný bílý gel. Tent se rozruší hydrolyzou pomocí 30 ml vody. Benzenová fáze se od vody a lithiových sloučenin oddělí odstředěním po vysušení na vakuové rotační odparce vznikne dobře tekutý polymer o střední molekulové hmotnosti M_n 2 700, přičemž vypočtená hodnota činila 1 510.

Výpočet molekulové hmotnosti polymeru se ve všech příkladech prováděl bez ohledu na zabudování diaminu do polymeru, jakož i bez ohledu na zvýšení molekulové hmotnosti zabudováním funkcionalizačního činidla.

Funkcionalita polymeru byla 3,4. Infračervenou spektroskopií byla stanovena mikrostruktura 47 % 1,4 trans, 26 % 1,4 cis a 27 % 1,2. Výtěžek byl 95 %.

Příklad 2

K 12,5 mmol iniciátoru $RR'N(CH_2)_2NR''B'''$ (II)

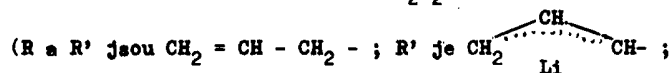


R''' je iso - $C_4H_9 - CH_2 - CH(Li) - CH_2 -$),

rozpuštěnému v 200 ml benzenu se při 313 K přidá 1,96 mmol butadienu-1,3 a po 2,5 hodinách se polymerace ukončí. Rostok se pak ochladí na 268 K a přidá se se míchání 110 mmol etylén-oxidu. Přitom roztok stuhne na pevný bílý gel. Po zpracování se získá viskozni produkt o střední molekulové hmotnosti M_n 9620, přičemž z výpočtu vychází 8 467. Funkcionalita je 3,9. Mikrostruktura polymeru byla 48 % 1,4 trans, 26 % 1,4 cis a 26 % 1,2 PB. Výtěžek byl 95 % teoretického.

Příklad 3

K 50 mmol iniciátoru $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$ (III)



R''' je iso - $C_4H_9 - CH_2 - CH(Li) - CH_2 -$),

rozpuštěnému v 250 ml benzenu se přidá při 313 K 980 mmol butadienu-1,3 a polymeruje se 2,5 h, načež se teplota sníží na 268 K a přidá se 220 mmol etylénoxidu. Po hydrolyze gelu zpracování se získal kapalný polymer o střední molekulové hmotnosti M_n 3 200, přičemž výpočtem vychází 1 058. Funkcionalita byla 2,9. Polymer měl obdobnou mikrostrukturu jako v příkladu 1 a 2. Výtěžek byl 95 % teorie.

Příklad 4

K 50 mmol iniciátoru III, rozpuštěného ve 250 ml benzenu se při 313 K přidalo 980 mmol butadienu-1,3 a polymerovalo 2,5 hodiny. Potom se provedlo ochlazení na 268 K a přidalo 220 mmol gamabutyrolaktonu. Vznikl oranžovočervený viskozni gel, z něhož se po zpracování získal kapalný polymer o střední molekulové hmotnosti 3 400, přičemž výpočtem vyšlo 1 058. Funkcionalita byla 3,2 a mikrostruktura analogická jako v příkladu 1 až 3. Výtěžek byl 96 % teorie.

Příklad 5

K 35 mmol iniciátoru I rozpuštěnému ve 150 ml benzenu se za chlazení přidalo 200 ml tetrahydrofuranu.

Příklad 5

K 35 mmol iniciátoru I rozpuštěnému ve 150 ml benzenu se za chlazení přidalo 200 ml tetrahydrofuranu. Při 253 K se přidalo 980 mmol butadienu-1,3, načež se polymerovalo 3 hodiny při 263 K. Potom se za míchání přidalo 220 mmol etylenoxidu a vznikl bílý gel. Po jeho zpracování se získal snadno tekoucí polymer o střední molekulové hmotnosti 2 950, přičemž vypočtená hodnota činila 1 058, funkcionality byla 3,1. Mikrostruktura produktu byla 87 % 1,2 a 13 % 1,4 trans. Výtěžek činil 95 % teoretického.

Příklad 6

K 2,5 mmol iniciátoru II, rozpuštěného v 200 ml benzenu se při 323 K přidalo 35 g butadienu-1,3 a 15 g styrenu. Homogenní roztok se polymeroval 5 h a potom zchladil na 268 K, načež se přidalo 25 mmol etylenoxidu za míchání. Vznikl pevný bílý gel. Po zpracování se získal statistický kopolymer o střední molekulové hmotnosti 23 900, přičemž vypočtená hodnota byla 22 671. Funkcionality činila 3,8 a výtěžek byl 98 % teorie.

Příklad 7

K 5 mmol iniciátoru II v 300 ml benzenu se přidalo při 323 K 35 g butadienu-1,3 a polymerovalo se 2,5 h. Potom se přidalo 15 g styrenu a polymerovalo dalších 150 minut. Rostok se zchladil na 268 K a za míchání se přidalo 45 mmol etylenoxidu. Vznikl bílý pevný gel. Po zpracování se získal hvězdovitý blokový kopolymer se styrenovým obsahem 35 %. Střední molekulová hmotnost byla 11 900, přičemž vypočteno bylo 11 333. Funkcionality činila 3,9 a výtěžek byl 98 % teorie.

Příklad 8

52 mmol n-butyllithia v 50 ml benzenu a 25 mmol N,N'-dioktyl-N,N'-dialyletyléndiaminu v 100 ml benzenu se spracovalo na bifunkční iniciátor. Po schlazení na 40 °C a přidání 1 000 mmol butadienu-1,3 se směs polymerovala 2 h, načež se zchladila na -5 °C a za míchání se přidalo 110 mmol etylenoxidu. Přitom roztok stuhl na světlý pevný gel. Po zpracování byl získán kapalný polymer, mající obdobné vlastnosti jako polymer z příkladu 2. Obsah struktury 1,4 byl asi o 10 % větší než byl jeho obsah u produktu podle příkladu 2.

Příklad 9

105 mmol n-butyllithia v 100 ml benzenu a 50 mmol N,N'-di-n-hexyl-N,N'-dialyletyléndiaminu bylo zpracováno na bifunkční iniciátor. Po schlazení na 40 °C a přidavku 980 mmol izoprenu se směs polymerovala 2 h. Potom se zchladila na -5 °C a za míchání se přidalo 200 mmol etylenoxidu, načež roztok stuhl na gel. Po hydrolýze se získal snadno tekoucí polymer se střední molekulovou hmotností 1 450, přičemž vypočtená molekulová hmotnost činila 1 333. Funkcionality polymeru byla 1,93.

Příklad 10

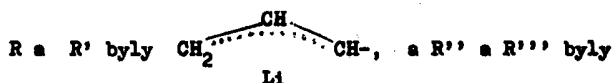
Postup podle příkladu 2 byl opakován, přičemž byl použit iniciátor stejného strukturního vzorce, s tím rozdílem, že R, R', R'' a R'''



Byl získán polymer o molekulové hmotnosti M_n 9 600, přičemž vypočtená hodnota činila 8 467. Funkcionality polymeru byla 3,9, mikrostruktura se nezměnila.

Příklad 11

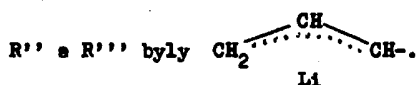
Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že byl použit iniciátor stejného strukturního vzorce, kde



$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2-$ a n bylo 6. Byl získán polymer o molekulové hmotnosti 3 200, přičemž vypočtená hodnota činila 1 510 o funkcionalitě 3,6. Mikrostruktura se v podstatě nezměnila.

Příklad 12

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že byl použit iniciátor stejného strukturního vzorce, ale s tím rozdílem, že R a R' byl allyl, n bylo 4 a



Získaný polymer měl molekulovou hmotnost 2 600 a funkcionalitu 2,0.

Příklad 13

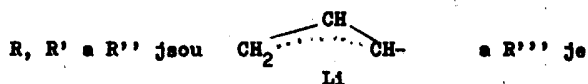
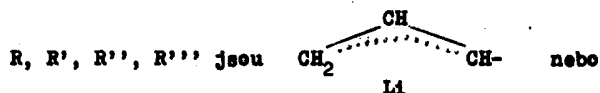
Příklady 1, 2, 10 a 11 byly opakovány s použitím isoprenu, přičemž teplota polymerace byla zvýšena o 10 K a doba polymerace zdvojnásobena. Molekulová hmotnost a funkcionalita získaného polymeru byla ve stejné nebo lepší shodě s teoretickými hodnotami než u butadienu-1,3.

Příklad 14

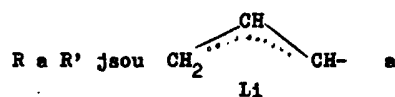
Příklad 11 byl opakován s tím rozdílem, že R''' byl C_6H_5 , nebo fenyl. Tato změna neměla prakticky vliv na průběh polymerace a vlastnosti polymeru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

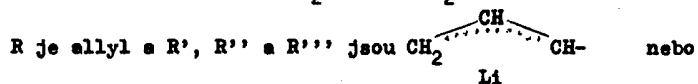
1. Způsob přípravy homopolymerů dienu-1,3 a kopolymerů butadienu-1,3 a izoprenu, jakož i kopolymerů diolefinů-1,3 s aniontově kopolymerovatelnými monomery, zejména styrenem, alfa-metylstyrenem, akrylonitrilem, alkylenoxidem, nebo metylmetakrylátem na živé polymery o nízké až střední molekulové hmotnosti s mikrostrukturou polymeru dienu-1,3 nastavitelnou předem na hodnotách v rozmezí 75 % struktury 1,4 až 90 % struktury 1,2, přičemž se polymerace provádí v homogenní kapalně fázi v nepolárních parafinických, olefinických a/nebo aromatických rozpouštědlech, popřípadě v jejich směsích s polárními rozpouštědly, v přítomnosti multifunkčních alkalických iniciátorů, vyznačených tím, že se diolefiny-1,3 a vinylové monomery polymerují v přítomnosti stechiometrického množství iniciátoru na bázi multi-lithiumditercediaminů typů $\text{RR}'\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NR}''\text{R}'''$, kde



$R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, přičemž R'''' je iso-alkyl, n-alkyl, cykloalkyl, aryl nebo arylalkyl s 2 až 8 atomy uhlíku nebo

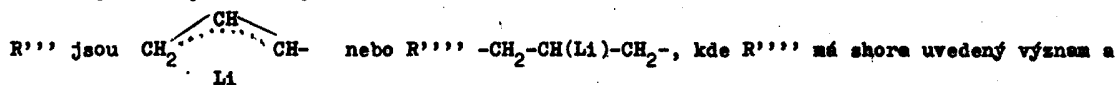


R'' a R''' jsou $R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, kde R'''' má shora uvedený význam, nebo



$R'''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, kde R'''' má shora uvedený význam nebo

R a R' jsou allyl a R'' jakož i



n je 2 až 6.

2. Způsob podle bodu 1 pro přípravu polymerů s mikrostrukturou 1,3-polybutadienu převážně 1,4, vyznačený tím, že se polymerace provádí v nepřítomnosti polárních rozpouštědel.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se polymerace provádí v rozsahu teplot od 263 do 373 K.