



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 360

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 24 08 83

(21) PV 6155-83

(32)(31)(33) 30 08 82 (WP C 08 F/242 864-7) DD

(51) Int. Cl.³

C 08 F 36/04,

C 08 F 4/48

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 01 08 87

(75)

Autor vynálezu

GRIEHL VOIKER dipl.chem., HALLE-NEUSTADT,
ANTONOVÁ ELISABETH dr., SCHKOPAU,
SCHULZ HANS-PETER, HALLE-NEUSTADT (DD)

(54)

Způsob přípravy homopolymerů a kopolymerů 1,3-dienů

Způsob přípravy homopolymerů a kopolymerů 1,3-dienů s koncovými funkčními skupinami aniontovou polymerací v nepolárních rozpouštědlech v přítomnosti lithiových iniciátorů s následnou funkcionalizací. Polymerace se provádí v přítomnosti polyolithiových iniciátorů, vzniklých reakcí technických divinylbenzenových směsí s alkylmonolithiovou sloučeninou.

Vynález se týká způsobu přípravy homopolymerů a kopolymerů 1,3-dienů, zejména butadienu a izoprenu, s koncovými funkčními skupinami s nízkou až střední molekulovou hmotností homogenní aniontovou polymerací monomerů v nepolárních alifatických, cykloalifatických nebo aromatických rozpouštědlech v přítomnosti organoalkalokovových iniciátorů, zejména lithiových iniciátorů, s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidy, oxidem uhličitým nebo gama-butyrolaktonem.

Je známo, že z konjugovaných dienů se dají připravit aniontovou polymerací s trifunkčními a vícefunkčními alkalokovovými iniciátory většinou organolithiovými sloučeninami hvězdovitě, popřípadě funkcionalizované polymery s funkcionalitou větší než 2 (USA 3 644 322; 3 652 516; 3 725 368; 3 734 973; 3 862 251; NSR-DOS 2 003 384; 2 063 642; 2 231 958; 2 408 696; 2 427 955).

Tímto způsobem reagují organomonolithiové sloučeniny s polyvinylaromatickými sloučeninami jako je divinylbenzen nebo diizopropenylbenzen na vícenásobné metalované, většinou bifunkční sloučeniny. Podle reakčních podmínek jsou takto vzniklé polyfunkční organoalkalové sloučeniny více nebo méně silně rozvětvené, popřípadě do sebe zesíťované a představují mikrogely. Mohou vznikat i z části nebo zcela intermolekulárně zesíťované produkty. Takové makrogely jsou nerozpustné a obecně nepoužitelné jako iniciátory pro aniontovou polymeraci, nebo jen podmíněně použitelné. Kromě toho mají iniciátory relativně vysokou molekulovou hmotnost, takže nejsou vhodné pro syntézy nízkomolekulárních telechemických polymerů. Většina bifunkčních a multifunkčních lithiových iniciátorů se dá připravit jen v přítomnosti silnějších

polárních rozpouštědel. Provádí-li se s těmito roztoky iniciátorů, obsahujícími např. éter, polymerace za pokojové teploty nebo za vyšších teplot. Dochází velmi snadno k vedlejším reakcím jako je přerušování řetězců jejich přenosu nebo štěpení éteru. S tím je spojen větší nebo menší pokles obsahu aktivních vazeb Li-C- v polymeračním systému, takže se získávají polymery s širokou distribucí molekulových hmotností, nižší funkcionalitou, a vyššími molekulovými hmotnostmi.

Pro syntézu monodisperzních živých polymerů s vyšší funkcionalitou je však žádoucí, aby se aniontová polymerace prováděla bez vedlejších reakcí za použití vícefunkčních lithiových iniciátorů, rozpustných v uhlovodících. Tyto nevýhody odstraňuje způsob přípravy homopolymerů a kopolymerů 1-3-dienů, zejména butadienu a izoprenu, s koncovými funkčními skupinami s nízkou až střední molekulovou hmotností homogenní aniontovou polymerací monomerů v nepolárních alifatických, cykloalifatických nebo aromatických rozpouštědlech v přítomnosti organoalkalokovových iniciátorů, zejména lithiových iniciátorů, s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidy, oxidem uhlíčitým nebo gama-butyrolaktonem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se polymerace provádí za teploty 198 K až 423 K s výhodou 273 až 323 K v přítomnosti polyolithiových iniciátorů, vzniklých reakcí technických směsí s divinylbenzenem, skládajících se z 10 až 70 hmot. % divinylbenzenu 80 až 30 % hmot. etylstyrenu a asi 10 hmotnostních % dietylbenezenu, s alkylmonolithiovou sloučeninou, zejména sekundárním, iso- nebo n-butyllithiem, přičemž molární poměr vinylových skupin v divinylbenzenové směsi k alkyllithiu činí 1,1 : 1 až 2 : 1, v uhlovodíkovém rozpouštědle, s výhodou v benzenu nebo toluenu.

Iniciátory podle vynálezu jsou plně rozpustné v uhlovodících a tvoří lineární nezesíťované nízkomolekulární organolithiové sloučeniny. Počet atomů lithia na molekuly iniciátoru je určován molárním poměrem vinylových skupin k alkyllithiu

a odpovídá číselné hodnotě 2 až 4,5. Proto jsou tyto iniciátory zvláště vhodné pro syntézu nízkomolekulárních telechelických polymerů s úzkou distribucí molekulových hmotností a vysokou funkcionalitou.

Jako monomery jsou zvláště vhodné konjugované dieny butadien-1,3 nebo izopren nebo vinylsubstituované aromatické sloučeniny, zejména styren, alfa-methylstyren nebo divinylbenzen. Pro syntézu blokových kopolymerů typu A-B-A, kde B je polydienový blok, lze rovněž použít i jiné aniontově polymerovatelné monomery jako komonomery. Polymerace probíhá za známých podmínek pro aniontové roztokové polymerace pomocí organoalkalokovových iniciátorů. Jako rozpouštědlo jsou vhodné alifatické, cykloalifatické a aromatické uhlovodíky jako je benzen, toluen, n-hexan, n-heptan, benzinová frakce a cyklohexan.

Polymerace se provádí za atmosferického nebo zvýšeného tlaku a trvá 1 až 3 h. Množství použitého iniciátoru se řídí podle požadované molekulové hmotnosti polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Během reakce nevznikají vedlejší reakce, takže lze získat po funkcionalizaci aktivních polymerů telechelické polymery s vyšší funkcionalitou. Způsob podle vynálezu odstraňuje nevýhody známých způsobů, jako nízká rozpustnost iniciátoru v nepolárních rozpouštědlech, nedostupnost, nízkomolekulárních polyfunkčních homogeních lithiových iniciátorů, nízkou účinnost dosavadních iniciátorů, omezenou možnost nastavit molekulovou hmotnost a nízkou funkcionalitu polymerních produktů. Zvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je, že se dají připravit reaktivní polymery s určitou nastavitelnou funkcionalitou nad 2. Funkcionalita polymerů odpovídá funkcionalitě iniciátoru a leží mezi 2 a 4,5. Tyto polymery se dají snadno zesítovat bifunkčními síťovacími činidly.

Výsledné polymery jsou hvězdicovité a mají menší viskozitu než lineární polymery, což usnadňuje jejich zpracování. Nejdnotnost molekulové hmotnosti polymerů M_w/M_n je v průměru 1,2 až 1,3.

Příklad 1

125 ml roztoku iniciátoru, připraveného reakcí 40 mmol sekundárního butyllithia s technickou divinylbenzenovou směsí, obsahující 78,9 mmol vinylových skupin v benzenu a 300 ml benzenu se dalo do argonové atmosféry v sulfonační baňce. K tomuto roztoku se přidávalo v průběhu 1 h 40 g butadienu při 308 K. Po skončení reakce se směs míchala ještě 0,5 h a potom se polymerace přerušila 44 mmol etylenoxidu, načež se provedla hydrolýza 50 ml vody, vodní fáze se oddělila a rozpouštědlo bylo odstraněno na vakuové rotační odparce. Se 100 % výtěžkem byl získán kapalný poly butadien se střední molekulovou hmotností 4900 a mikrostrukturou 50 molárních % 1,4-, 32 molárních % 1,2- struktury a obsahu divinylbenzenu 18 molárních %. Obsah hydroxylových skupin stanovený acidometrickou titrací byl 1,42 hmot. %, což odpovídá funkcionalitě 4,1.

Příklad 2

K roztoku iniciátoru, získaného z 63 mmol izobutyllithia a technického divinylbenzenu s 78,9 mmol vinylových skupin, ve 140 ml toluenu se přidalo pod argonovou atmosférou 400 ml toluenu a k homogennímu roztoku se pak postupně přidávala během 1 h celkem 60 g izoprenu. Teplota polymerace byla 273 K. Po ukončení polymerace se provedla funkcionalizace 76 mmol etylenoxidu a hydrolýza jako v příkladu 1, včetně dalšího zpracování. Izolovaný polyizopren měl střední molekulovou hmotnost 2500 a obsah hydroxylových skupin 1,41 hmot. %, čemuž odpovídá funkcionalita 2,15. Teoretická molekulová hmotnost byla 2700.

Příklad 3

237 360

Pomocí iniciátoru, připraveného z 80 mmol n-butyllithia a technického divinylbenzenu, obsahujícího 157,8 mmol vinylových skupin rozpuštěného v 750 ml benzenu se po sobě polymerovalo v průběhu 2 h při 323 K 60 g butadienu a 40 g styrenu. Potom se provedla funkcionalizace 88 mmol etylenoxidu a obvyklé další zpracování. Získaný blokový kopolymer se skládal ze 74,5 molárních % butadienu a 25,5 molárních % styrenu. Molekulová hmotnost byla 5400 a funkcionalita 4,3, což odpovídalo obsahu hydroxylových skupin 1,35 hmot. %.

Předmět vynálezu

237 360

1. Způsob přípravy homopolymerů a kopolymerů 1,3-dienů, zejména butadienu a izoprenu, s koncovými funkčními skupinami s nízkou až střední molekulovou hmotností homogenní aniontovou polymerací monomerů v nepolárních alifatických, cykloalifatických nebo aromatických rozpouštědlech v přítomnosti organoalkalokovových iniciátorů, zejména lithiových iniciátorů, s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidy, oxidem uhličitým nebo gama-butyrolaktonem, vyznačující se tím, že se polymerace provádí za teploty 198 K až 423 K v přítomnosti polyolithiových iniciátorů, vzniklých reakcí technických směsí s divinylbenzenem, skládajících se z 10 až 70 hmotnostních % divinylbenzenu, 80 až 30 % hmotnostních etylstyrenu a 10 hmotnostních % dietylbenezenu, s alkylmonolithiovou sloučeninou, zejména sekundárním, iso- nebo n-butyllithiem, přičemž molární poměr vinylových skupin v divinylbenzenové směsi k alkylolithiu činí 1,1:1 až 2:1, v uhlovodíkovém rozpouštědle, s výhodou v benzenu nebo toluenu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerace probíhá při teplotě 273 K až 323 K.