



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232651
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 293/00

(22) Přihlášeno 04 07 80
(21) (PV 4802-80)

(40) Zveřejněno 16 04 84

(45) Vydáno 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou, PLESKA ALEXANDR ing.,
RAKOVNÍK, SEYČEK OTAKAR ing. CSc., KRALUPY nad Vltavou,
SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA, CHUPÍK LUBOMÍR ing.,
KRALUPY nad Vltavou (ČSSR), STUBENRAUCH DIETER dipl. chem.,
HALLE-NEUSTADT (NDR)

(54) Způsob přípravy polymerů s reaktivními koncovými funkčními skupinami

1

2

Vynález řeší způsob přípravy polymerů s reaktivními koncovými funkčními skupinami působením funkcionalizačního činidla na živý polymer, připravený aniontovou polymerací v přítomnosti organoalkalokovových sloučenin nebo alkalického kovu jako iniciátoru polymerace.

Funkcionalizace se provádí za současného hnětení směsi při teplotě -30 až $+80^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 5 s. Pracuje se zejména za tlaku 0,1 až 4,0 MPa a na směs se působí minimálně energií 15 W/kg směsi. Výhodou způsobu je dokonalejší promísení polymeru s funkcionalizačním činidlem a tím dosažení dokonalejšího průběhu chemické reakce složek a dále možnost provádět funkcionalizaci při vyšších viskozitách reakčních složek a vznikajícího gelu, což se projeví snížením potřeby ředidel.

Vynález se týká způsobu přípravy polymerů s koncovými funkčními skupinami působením funkcionalizačního činidla na živý polymer, připravený aniontovou polymerací v přítomnosti organokovových sloučenin nebo alkalického kovu jako iniciátoru polymerace.

Aniontovou polymerací nenasyčených sloučenin v alifatických nebo aromatických rozpouštědlech a éterech v přítomnosti iniciátorů na bázi organokovových sloučenin, nebo alkalických kovů, lze z nenasyčených sloučenin, například z butadienu, izoprenu, alifametylstyrenu, styrenu a dalších, připravit tzv. živé polymery, které mají na koncích řetězce reaktivní organokovové skupiny.

Tyto živé polymery reagují s různými látkami, přičemž dochází k přeměně organokovových skupin na reaktivní funkční skupiny, například karboxylovou, hydroxylovou, merkaptanovou a jiné. Vhodnými funkcionalizačními činidly jsou zejména kysličník uhlíčitý, alkylenoxidy, aldehydy, ketony, kyslík, síra a jiné.

Postup funkcionalizace je po chemické stránce popsán v řadě publikací, například ve VB 1 029 451, VB 921 803.

V průběhu funkcionalizační reakce vznikají nejprve soli karboxylových kyselin, alkoholáty kovů, merkaptidy a podobné soli, které v málo polárním prostředí asociují a roztok přechází náhle v gel. To způsobuje problémy při technologické realizaci procesu funkcionalizace, neboť pro dosažení vysokého stupně přeměny organokovových skupin na funkční skupiny je nutno dosáhnout dokonalého rozptýlení funkcionalizačního činidla v roztoku živého polymeru a potlačení nežádoucích vedlejších reakcí volbou vhodných reakčních podmínek.

Proto se funkcionalizace provádí například směřováním proudu roztoku polymeru s kysličníkem uhlíčitým ve trubici tvaru T, přičemž na styku obou složek probíhá karboxylační reakce (USA 3 225 089). V praxi je časté i provádět funkcionalizační činidlo do průtokového mixéru na injektorovém a tryskovém principu nebo do odstředivého čerpadla (VB 921 803). Podobně je popsáno rozprašování proudu roztoku polybutadienu plynným funkcionalizačním činidlem.

Rovněž byla popsána karboxylace rozstříkáváním roztoku polymeru rychle rotujícím kotoučem do atmosféry plynného funkcionalizačního činidla, kterým byl kysličník uhlíčitý (USA 3 227 701).

Vzniklý gel je potom nutno rozrušit hydrolyzou po přidání vody nebo kyseliny. U výše popsaných postupů je vznikající gel shromažďován na dně reakční nádoby a přímo v ní hydrolyzován vodou nebo kyselinou, nebo diskontinuálně dopravován dále k hydrolyze, praní a izolaci.

Společným nedostatkem uvedených způ-

sobů funkcionalizace je nutnost snižovat viskozitu roztoku živého polymeru a gelu snížením koncentrace polymeru přidávkou dostatečného množství rozpouštědla nebo silně polárních látek. Funkcionalizační činidlo je nutno dávkovat ve vysokých stochiometrických přebytcích a ředit jej rozpouštědly. Tato rozpouštědla je pak nutno separovat od polymeru a regenerovat.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy polymerů s reaktivními koncovými funkčními skupinami působením funkcionalizačního činidla na živý polymer, připravený aniontovou polymerací v přítomnosti organoalkylkovových sloučenin nebo alkalického kovu, podle vynálezu, spočívající v tom, že se živý polymer hněte v přítomnosti funkcionalizačního činidla za teploty od -30 do $+80^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 5 sekund.

Funkcionalizaci lze s výhodou provádět za odvodu vznikajícího tepla, za tlaku 0,1 až 4,0 MPa. Na směs je vhodné působit energií nejméně 13 W na 1 kg směsi.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že umožňuje podstatně lepší styk mezi živým polymerem a funkcionalizačním činidlem. Snadněji se zvládnou problémy spojené s náhlým růstem viskozity polymery během funkcionalizace a manipulace s gelem je snazší. Především se to projeví v možnosti zpracovávat podstatně méně zředěné výchozí reakční složky. Klesne tím nejen spotřeba rozpouštědel, ale vzniknou i s ní související výhody, spočívající v manipulaci, separaci a regeneraci menších objemů rozpouštědel. Projeví se to i v možnosti volit ekonomicky příznivější nežší poměr rozpouštědel při přípravě živého polymeru.

Funkcionalizaci lze snadno realizovat jako kontinuální proces na různých hnětačích zařízeních. Velmi výhodné je použití šnekového reaktoru podle čs. autorského osvědčení č. 231 602 (PV 4801-80), u něhož se živý polymer a funkcionalizační činidlo přidávají podél vytlačovacího šneku a podmínky funkcionalizace lze průběžně regulovat změnou množství přiváděných reakčních složek, otáček šneku, vytvářením protitlaku na výstupu a ovládáním teploty při hnětení. Hnětení ale lze uskutečnit i na běžných známých šnekových vytlačovacích strojích nebo šnekových míchacích strojích popřípadě jiných míchacích a mlecích strojích, které se popřípadě upraví.

Způsob podle vynálezu je dále vysvětlen na následujících příkladech praktického provedení, přičemž se funkcionalizace prováděla na šnekovém reaktoru podle čs. autorského osvědčení č. 231 602 (PV 4801-80).

Příklad 1

Nejprve se o sobě známým způsobem připravil roztok živého polybutadienu o molekulové hmotnosti 2100 tím, že se do reak-

toru, obsahujícího 84 hmotnostních dílů roztoku 1,4-dilithiobutanu v metyltercbutyléteru o koncentraci 0,68 mol/kg a 290 hmotnostních dílů toluenu, přidávalo postupně za míchání během 90 minut při 50 °C 100 hmotnostních dílů 1,3-butadienu. Roztok živého polybutadienu v toluenu a metyltercbutyléteru měl koncentraci 22 % hmotnostních polybutadienu a viskozitu 105 MPa . s.

Roztok živého polymeru byl dopravován do šnekového reaktoru, ve kterém se udržovala teplota 5 °C. Současně byl přidáván roztok etylénoxidu v toluenu o koncentraci 60 % hmotnostních etylénoxidu v takovém množství, aby byl udržován jednomolární nadbytek etylénoxidu vzhledem k aktivnímu lithiu v živém polymeru.

Zdržná doba směsi ve šnekovém reaktoru byla 45 s. Tlak se udržoval v rozmezí 1,4 až 1,5 MPa a na výstup vycházel tuhý gel v podobě struny. Do šnekového reaktoru se dodávala energie 230 W na 1 kg reakční směsi.

Vzniklý gel byl potom rozložen o sobě známým způsobem přidáním vody a po jejím odstředění vypírán vodou až do neutrální reakce. Po odpaření rozpouštědla byl získán polybutadien o molekulové hmotnosti 2500 s obsahem hydroxylových koncových skupin 0,7 mmol/g, mající viskozitu 12 000 MPa . s při 30 °C a obsah 1,2 struktury 48,4 %. Stechiometrická účinnost přeměny organokovové skupiny na hydroxylovou byla 92 %.

Příklad 2

Živý polybutadien podle příkladu 1 byl zpracováván na tomtéž šnekovém reaktoru s tím rozdílem, že namísto etylénoxidu byl do zařízení přiváděn plyný kysličník uhličitý v desetimolárním nadbytku vzhledem k aktivnímu lithiu. Ve šnekovém reaktoru byla teplota směsi udržována na -15 °C a kysličník uhličitý vstupoval do vytlačovacího zařízení při tlaku 0,24 MPa. U šnekového reaktoru byl udržován tlak 0,35 MPa.

Vzniklý tuhý bílý gel byl rozkládán chlorovodíkem a po vypírání se z roztoku polymeru odstranila rozpouštědla na rotační odparce. Získal se polymer obsahující 0,77 mmol/g karboxylových skupin o molekulové hmotnosti 3557 a viskozitě 14 000 MPa . s při 30 °C.

Příklad 3

Roztok živého polybutadienu byl připraven stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že rozpouštědlem při polymeraci byl metyl-tercbutyléter. Složení násady bylo 76 hmotnostních dílů metyl-

tercbutyléter a 4,3 hmotnostní díly 1,4-dilithiobutanu. K násadě se v průběhu 75 minut postupně přidalo 100 hmotnostních dílů 1,3-butadienu. Teplota se udržovala na 30 °C.

Vznikl roztok živého polybutadienu o koncentraci 51 % polybutadienu, který měl při 30 °C viskozitu 130 MPa . s. Funkcionalizace se prováděla ve šnekovém zařízení z upraveného kuchyňského stroje na mletí masa přidáváním roztoku etylénoxidu jako v příkladě 1. Rovněž další úprava po funkcionalizaci byla stejná. Funkcionalizace probíhala za tlaku 0,5 MPa při zdržné době 6 sekund.

Získaný funkcionalizovaný polybutadien měl molekulovou hmotnost 3000, obsah hydroxylových skupin 0,68 mmol/g a obsahoval 55 % hmotnostní 1,2 struktury.

Příklad 4

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že se roztok živého polybutadienu připravil z 355 hmotnostních dílů toluenu a za přítomnosti 42 hmotnostních dílů dilithiooligoisoprenu, rozpouštěného ve směsi toluenu s 20 % hmotnostními tetrahydrofuranu. Koncentrace iniciátoru byla 0,95 mol/kg, takže z iniciačního roztoku přibýlo do násady 29,5 hmotnostních dílů toluenu a 7,3 hmotnostní díly tetrahydrofuranu. Polymerace probíhala při 30 °C přidáváním 100 hmotnostních dílů v průběhu 90 minut.

Roztok živého polybutadienu měl koncentraci 20 % hmotnostních, viskozitu 80 MPa . s a byl dávkován do hydroxylačního šnekového reaktoru spolu s funkcionalizačním činidlem. Při hydroxylaci byl roztok polymeru udržován na teplotě -5 až -8 °C a tlak v hlavě šnekového reaktoru před vypouštěcím ventilem byl 0,7 až 1,7 MPa. Zdržná doba byla 40 s a příkon na 1 kg směsi 130 W.

Pracovalo se s jednomolárním přebytkem funkcionalizačního činidla vzhledem k aktivnímu lithiu, kterým byl postupně etylénoxid, γ -butyrolakton, směs γ -butyrolaktonu s 50 % hmotnostními etylénoxidu a kysličník uhličitý. Při karboxylaci kysličníkem uhličitým byla na rozdíl od výše uvedených hodnot udržována teplota směsi na -15 °C a tlak v hlavě na 1,5 až 1,9 MPa. Molární poměr kysličník uhličitý: Li byl 5, zdržná doba směsi 75 s a příkon na 1 kg směsi 400 W.

Po provedení rozkladu gelu a izolaci polymerů byly získány kapalné polybutadieny s koncovými skupinami s obsahem 87 % hmotnostních struktur 1,2 a vlastnostmi dle níže uvedené tabulky.

Funkcionalizační čínidlo	Molekulová hmotnost	Funkční skupina	
		typ	obsah: mmol/g
etylénoxid	2600	—OH	0,8
butyrolakton	3500	—OH	0,6
butyrolakton + etylénoxid	3200	—OH	0,7
kysličník uhličitý	2800	—COOH	0,8

Karboxylační čínidlo i roztok živého polybutadienu se dávkovaly k 10. závitů šneku 2.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy polymerů s reaktivními koncovými funkčními skupinami působením funkcionalizačního čínidla na živý polymer, připravený aniontovou polymerací v přítomnosti organokovových sloučenin nebo alkalického kovu jako iniciátoru polymerace, vyznačený tím, že se živý polymer hněte v přítomnosti funkcionalizačního čínidla za teploty od -30 do $+80$ °C po dobu nejméně 5 s.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se hnětení provádí za tlaku 0,1 až 4,0 MPa.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že se hnětením na směs působí energií nejméně 15 W na 1 kg směsi.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že funkcionalizace probíhá za odvodu vznikajícího tepla.