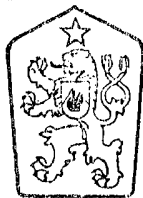


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261967

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 D 17/00

(22) Přihlášeno 27 12 86

(21) (PV 9912-86.M)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

PLESKA ALEXANDER ing., RAKOVNÍK, REISS JIŘÍ ing. CSc.,
REISSOVÁ ALENA ing. CSc., ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou
SUFCÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA, HAVLŮ VÁCLAV ing.,
KRALUPY nad Vltavou, KUCHYNKA PETR ing., KARLÍK MIROSLAV,
PRAHA

(54) Způsob absolutizace etherického rozpouštědla

1

2

Podstata řešení spočívá v tom, že etherické rozpouštědlo a/nebo jeho směs s uhlovodíky se postupně směšuje s alkalickým organokovem až do poměru, při kterém dojde k prudké změně specifické elektrické vodivosti nejméně o $1 \cdot 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Hlavní výhodou způsobu je možnost přímého dočištění polymerační násady při aniontové polymeraci definovaným přídatkem iniciátoru.

Vynález se týká způsobu absolutizace etherického rozpouštědla a/nebo jeho směsí s uhlovodíky směřováním s alkalickým organokovem.

S organickými sloučeninami alkalických kovů se obvykle zachází ve formě roztoků, přičemž nejčastějšími rozpouštědly jsou ethery a uhlovodíky. Většinou se požadují rozpouštědla absolutní, tj. zbavená všech látek, jako je voda, alkoholy, karbonylové sloučeniny apod., které organokovy deaktivují.

Převážnou část deaktivujících látek lze z rozpouštědel odstranit fyzikálními procesy, rektifikací, extrakcí, sorpcí na molekulárních sítích. Vyššího stupně absolutizace rozpouštědel je možno dosáhnout působením chemických činidel, z nichž nejúčinnější jsou obecně samotné organokovy.

Při způsobu běžném v laboratorním měřítku se k rozpouštědlu přidá organokov v dostatečném přebytku a absolutní rozpouštědlo se od nezreagovaného organokovu a produktů deaktivace oddělí destilací. V měřítku průmyslovém je destilace velkých objemů rozpouštědla energeticky náročná, a proto zvláštní význam mají postupy, které dovolují absolutizovat rozpouštědla právě potřebným množstvím organokovu, množstvím, jež je ekvivalentní přítomným deaktivujícími látkami. Potřebné množství organokovu se stanovuje analýzou alikvótního podílu rozpouštědla nebo se určuje přímo při absolutizaci v celém objemu.

Důležitou aplikaci alkalických organokovů představuje výroba syntetických kaučuků roztokovou aniontovou polymerací konjugovaných dienů nebo jejich kopolymerací s vinylaromatickými uhlovodíky. Molekulová hmotnost kaučukového polymeru, která vymezuje jeho základní užitkové vlastnosti, závisí na množství aktivních organokovových center podílejících se na polymerační reakci. Jestliže jsou v polymerační násadě nebo jejich složkách přítomny deaktivující látky v množství řádově blízkém nebo dokonce vyšším, než je množství organokovu potřebné pro polymeraci, může dojít ke vzniku polymerního produktu s nežádoucí (zpravidla vyšší) molekulovou hmotností nebo k zastavení polymerace.

Protože primárním zdrojem organokovových center je iniciátor, problém reprodukovatelnosti průběhu polymerace a kvality polymeru se transformuje do otázky, jak určit množství iniciátoru při vytváření polymerační receptury, resp. jak zjistit, jaké množství iniciátoru se spotřebuje na absolutizaci náklady, tj. rozpouštědla, popřípadě jeho směsi s monomery.

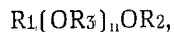
Jsou známy optické způsoby určení ekvivalentního množství organokovu pro odstranění deaktivujících látek z rozpouštědel. Je-li použitý organokov barevný, nebo absorbuje v UV části světelného spektra, lze jej stanovit nebo zjistit jeho přítomnost spektrofotometricky nebo vizuálně. V ně-

kterých případech lze jinak neviditelný organokov vizualizovat přidávkou indikátoru, který ve styku s organokovem poskytuje zabarvený roztok. Příkladem barevných organokovů je fialový adukt sodíku na benzofenon „ketyl“ nebo fialový adukt lithia a naphthalenu. Příkladem indikátoru je o-fenantrolin, který poskytuje zabarvené roztoky v přítomnosti organolitních sloučenin.

Jiná metoda je založena na stanovení desaktivujících látek odvozeném z Gilmanovy titrace zbytkové alkality. K rozpouštědlu se přidá organokov v množství převyšujícím deaktivující látky. Částečně organokovu, která se nedesaktivuje, se přemění na nebazické produkty reakcí s vhodně voleným halogenderivátem, produkty deaktivace se pak stanou acidobazickými titrací.

Nevýhodou známých způsobů určení ekvivalentního množství organokovu pro odstranění deaktivujících látek je jejich nízká citlivost v oblasti koncentrací pod 10^{-3} mol/kg, která přichází v úvahu při výrobě syntetických kaučuků. Optické metody nelze použít v netransparentním prostředí. Většina známých způsobů nedovoluje zpracovávat celý objem absolutizovaného rozpouštědla nebo směsi přímo, nýbrž vyžaduje analýzu alikvótního podílu; výsledek pak může být zatížen chybou při odběru vzorku.

Podstata způsobu absolutizace etherického rozpouštědla obecného vzorce



kde R_1 , R_2 jsou alkyly s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, buď oddělené, nebo spojené do kruhu, R_3 je alkandiyol s jedním až čtyřmi atomy uhlíku a $n = 0$ až 2, a/nebo jeho směsí s uhlovodíky nasycenými, nenasyčenými a/nebo aromatickými s jedním až třiceti atomy uhlíku směřováním s alkalickým organokovem typu derivátu nasyceného, nenasyčeného a/nebo aromatického uhlovodíku, kde nejméně jeden atom vodíku je nahrazen lithiem nebo sodíkem, nebo typu aduktu lithia nebo sodíku s aromatickým uhlovodíkem, jako je dilithiumnaphthalen, podle vynálezu spočívá v tom, že se etherické rozpouštědlo a/nebo jeho směs s uhlovodíky postupně směřuje s alkalickým organokovem až do poměru, při kterém dojde k prudké změně specifické elektrické vodivosti nejméně o $1 \cdot 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Hlavní výhodou způsobu podle vynálezu vedle možnosti kontrolované absolutizace etherického rozpouštědla a/nebo jeho směsí s uhlovodíky s řádovým obsahem deaktivujících látek až 1 mol/kg je jeho použitelnost v oblasti koncentrací pod 10^{-2} molů/kg, zejména kolem 10^{-3} molů/kg, kde se pohybují koncentrace organokovů při syntéze dienových kaučuků. Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že poskytuje u velkých objemů rozpouštědla, např. polymerační náklady, možnost jak přímého dočištění, tak i dočištění, které je zprostředkováno dávkou

organokovu podle poměrů vypočtených z analýzy alikvótního podílu.

Při základním uspořádání se do míchané nádoby vybavené celou pro měření elektrické vodivosti předloží rozpouštědlo, které se má absolutizovat, nebo jeho směs s uhlovodíky a v časových intervalech 0,5 až 5 minut se v dílčích dávkách přidává organokov až do charakteristického prudkého vzrůstu vodivosti. Je vhodné předem, například pomocí předběžné analýzy určit velikost dílčích dávek organokovu tak, aby jejich počet byl mezi třemi až třiceti.

Při alternativním uspořádání se rozpouštědlo nebo jemo směs s uhlovodíky absolutizuje postupně, s výhodou po jednotlivých složkách směsi tak, že se nejprve absolutizuje etherické rozpouštědlo a po přimíšení uhlovodíku se opětovně přidává organokov až do opětného vzrůstu vodivosti. Lze také postupovat tak, že se k předložené směsi s přebytkem organokovu přidává rozpouštědlo nebo uhlovodík obsahující deaktivující látky až do poměru, při kterém nastane charakteristický pokles elektrické vodivosti.

Příkladem etherického rozpouštědla budiž methylisopropylether, methyl-terc.butyl-ether, diethylether, tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethan, bis-(2-methoxyethyl)ether, 1,4-dioxan.

Etherické rozpouštědlo může být zředěno uhlovodíkem nebo směsí uhlovodíků až do poměru jeden díl etherického rozpouštědla na nejméně deset dílů uhlovodíku. Je známo, že z hlediska solvatace organokovu a polarity se takové směsi chovají podobně jako samotné ethery. Uhlovodíky mohou být alifatické i aromatické, nasycené i nenasyčené, běžná rozpouštědla i monomery. Příkladem budiž hexan, toluen, ethylbenzen, 1,3-butadien, isopren, styren, alfa-methylstyren, divinylbenzen apod.

Alkalický organokov může být alkyl- nebo arylalkylová sloučenina lithia nebo sodíku, jako je butyllithium, 1,4-dilithiobutan, dilithiobuten, dilithioisopenten, dilithiový derivát dimeru butadienu, isoprenu, styrenu, alfa-methylstyrenu, dvojsodný derivát tetrameru styrenu, alfa-methylstyrenu apod., nebo adukt alkalického kovu s aromatickým uhlovodíkem, jako je dilithium naftalen nebo natrium naftalen apod. U aniontových polymerací lze použít iniciátor.

Před přidáním organokovu je etherické rozpouštědlo elektricky nevodivé. Při postupném přidávání organokovu během absolutizace vodivosti začne mírně stoupat zřejmě v důsledku částečné disociace deaktivčních produktů. Přítomnost prvního přebytku organokovu se projeví prudkým vzrůstem vodivosti, který se využívá k indikaci při způsobu podle vynálezu. Příčinou tohoto prudkého vzrůstu elektrické vodivosti je zřejmě vytvoření silně disociovaného komplexu mezi produkty deaktivace a organokovem. Pro měření vodivosti se s výhodou použije střídavý konduktometr s roz-

sahem alespoň 0 až 5 μS (∞ — 200 kOhm) na kmitočtu 50 až 100 Hz ve spojení s měřicí celou o konstantě řádu 10^{-3} cm^{-3} . Je výhodné naměřenou vodivost zaznamenávat zapisovačem s časovou osou.

Teplota při absolutizaci se s výhodou volí stejná, při jaké se rozpouštědlo používá pro další zpracování. U směsí s monomery nebo u etherů, které při vyšších teplotách také deaktivují alkalické organokovy, je výhodné volit teplotu pod 20 °C. Operace se uskutečňují pod ochrannou atmosférou dusíku nebo argonu.

Způsob podle vynálezu je ozřejmen na následujících příkladech.

Příklad 1

Do míchané 2,5litrové skleněné nádoby opatřené vodivostní celou o konstantě $0,0008 \text{ cm}^{-1}$ složenou z koncentrických nerovných elektrod a připojenou ke konduktometru s rozsahem 1,5 μS , jehož výstup byl veden do liniového zapisovače, bylo pod dusíkem předloženo 1500 g methyl-terc.butyl-etheru. Pomocí modifikované Gilmanovy titrace (podle modifikace metody zavedené na pracovišti přihlašovatelů se zbytková alkalita vzniklá po přidávku 15% roztoku butyllithia v hexanu k různě velkým navážkám vzorku zkoumaného rozpouštědla po předchozím zrušení přebytku butyllithia allylbromidem titruje ve vodném roztoku 0,1 molární kyselinou chlorovodíkovou na fenoltaleín. Vynese-li se spotřeba proti navážce zkoumaného rozpouštědla, reprezentuje směrnice proložené přímkou obsah deaktivujících látek) bylo zjištěno, že toto rozpouštědlo předčištěné rektifikací na koloně a sorpcí na syntetickém zeolitu obsahuje deaktivující látky v množství 0,0072 mmolu/g. Do nádoby byl pak ve dvouminutových intervalech přidáván dilithiobuten ve formě suspenze v methyl-terc.butyletheru o koncentraci C—Li skupin 0,8 mmolu/g. Jednotlivá dávka dilithiobutenu byla 0,75 g. Po nadávkování třinácté dávky (celkově 9,75 mmolu) vystoupila vodivost z neměřitelné hodnoty pod úroveň šumu (0,4 μS) na hodnotu 1,45 μS . Takto absolutizované rozpouštědlo bylo pak záměrně deaktivováno známým množstvím deaktivantů, aby se ověřila použitelnost indikace bodu ekvivalence způsobem podle vynálezu. Do nádoby bylo vpraveno 20 mg (0,625 mmolu) methanolu, načež vodivost poklesla opět na neměřitelnou hodnotu. Spotřeba dilithiobutenu dávkovaného po 0,075 g na zvýšení vodivosti na hodnotu 1,1 μS po polední dávce byla 0,825 gramu (0,66 mmolu). Postup byl opakován s různě velkými dávkami methanolu a také terc.butylalkoholu a ve všech případech byl nalezen ekvivalent blízký molekulové hmotnosti alkoholu. Při absolutizaci rozpouštědla deaktivovaného vodou byl nalezen ekvivalent 12, což představuje 2/3 molekulové hmotnosti. Spotřeba dilithiobutenu na roz-

pouštědlo desaktivované známým množstvím uvedených desaktivantů ve dvojkombinacích a v trojkombinaci byly v dobrém souhlase s výpočtem.

Příklad 2

Do stejné nádoby jako v příkladě 1 bylo předloženo 1770 g tetrahydrofuranu destilovaného z pevného hydroxidu draselného a sušeného průchodem přes kolonu s náplní syntetického zeolitu. Po dávkách 4,45 g byl do nádoby přidáván tetrahydrofuranový roztok aduktu dvou atomů sodíku s tetramerem alfa-methylstyrenu o koncentraci vazeb C—Na 0,9 mmolu/g. Po 24. dávce vystoupila vodivost z 1,1 μ S na 4,8 μ S a zároveň se absolutizace potvrdila udržením červeného zabarvení rozpouštědla.

Příklad 3

Do míchaného nerezového reaktoru o objemu 2 m³ s vodivostní celou o konstantě 0,0012 cm⁻¹ bylo pod dusíkem vpraveno 926 kg methyl-terc.butyletheru předčištěného obdobně jako v příkladě 1. Do reaktoru byl pak během 28 minut rovnoměrně přidáván dilithiobuten ve formě suspenze v methyl-terc.butyletheru o koncentraci C—Li skupin 1,064 mmolu/g. Vodivost vystoupila z neměřitelné hodnoty na 2,5 μ S, když bylo přidáno právě 8,2 kg suspenze dilithiobutenu. Do reaktoru bylo pak nadávkováno ještě dalších 8,2 kg (4,36 molu dvojfunkčního iniciátoru) suspenze dilithiobutenu a 266,6 kg butadienu. Po proběhlé polymeraci butadienu bylo do reaktoru přidáno 124,6 kg styrenu. Ze stechiometrických vztahů, jakými se řídí aniontová polymerace, činí vypočtená molární hmotnost polybutadienu a blokovaného kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren 61,1, resp. 89,7 kg/mol. Číselné středy distribuce molárních hmotností nalezené gelovou chromatografií byly 64,0 a 88,0 kg/mol při šířce distribuce 1,22 a 1,1.

Příklad 4

Úkolem bylo připravit polybutedien anion-

tovou polymerací dilithiobutenem v methyl-terc.butyletheru podle následujícího předpisu:

methyl-terc.butylether	55,5 kg
butadien	13,9 kg
dilithiobuten (iniciátor)	37 mmolů (74 mmoly C—Li)

Protože jak rozpouštědlo, tak i monomer obsahovaly látky desaktivující organokovový iniciátor, bylo je nutno před polymerací absolutizovat.

Do míchaného 100litrového reaktoru s vodivostní celou o konstantě 0,0015 cm⁻¹ byl pod dusíkem vpraven methyl-terc.butylether. Na jeho absolutizaci bylo do reaktoru přidáno 55 mmolů (jako C—Li) suspenze dilithiobutenu, přičemž vodivost po poslední dávce vystoupila z úrovně šumu 0,5 μ S na 1,5 μ S. Pak byl do reaktoru přidán butadien a dilithiobuten v množství podle polymeračního předpisu. Ani po 15 hodinách při 20 až 30 °C nebyl ve směsi nalezen polymer. Do reaktoru byl proto přidáván další dilithiobuten, dokud se nezvýšila vodivost z 0,8 na 1,2 μ S, a pak byla dávka dilithiobutenu podle polymeračního předpisu opakována. Celkem bylo spotřebováno na absolutizaci směsi po přidání butadienu 84 mmoly C—Li organokovu. Při konverzi 71,1 procenta, které bylo dosaženo za 4 hodiny při teplotě 20 až 30 °C, byl z reaktoru vypuštěn roztok polybutadienu, jenž měl číselnou molekulovou hmotnost 274 kg/mol. Molekulová hmotnost vypočtená podle stechiometrie z násady činí 267 kg/mol. Dodatečnou analýzou selektivními metodami byl v butadienu nalezen tento obsah desaktivujících látek: C₄ acetyleny 124 ppm, p-terc-butylpyrokatechin 73 ppm, voda 36 ppm, což v násadě butadienu 13,9 kg představuje 88 mmolů. Z příkladů 3 a 4 je vidět výhodnost postupu podle vynálezu, který dovoluje připravit polymer s žádanou molekulovou hmotností i při práci s násadou, kde úhrnný obsah desaktivujících nečistot je vyšší než samotná dávka iniciátoru na polymeraci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob absolutizace etherického rozpouštědla obecného vzorce R₁(OR₃)_nOR₂, kde R₁, R₂ jsou alkyly s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, buď oddělené, nebo spojené do kruhu, R₃ je alkandiol s jedním až čtyřmi atomy uhlíku a n = 0 až 2, a/nebo jeho směsí s uhlovodíky nasycenými, nenasycenými a/nebo aromatickými s jedním až třiceti atomy uhlíku, směřováním s alkalickým organokovem typu derivátu nasyceného, nenasyceného a/nebo aromatického uhlovodíku, kde nejméně jeden atom vodíku je nahrazen atomem lithia nebo atomem sodíku, nebo typu aduktu lithia nebo sodíku

s aromatickým uhlovodíkem, jako je dilithiumnaftalen vyznačený tím, že se etherické rozpouštědlo a/nebo jeho směs s uhlovodíky postupně směřuje s alkalickým organokovem až do poměru, při kterém dojde k prudké změně specifické elektrické vodivosti nejméně o 1. 10⁻¹⁰ Ohm⁻¹.cm⁻¹.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se etherické rozpouštědlo a/nebo jeho směs s uhlovodíky předloží do reaktoru jako polymerační násada a postupného směřování se docílí postupným přidáváním organokovu ve formě suspenze nebo roztoku v etherickém rozpouštědle.