



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226129

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 02 82

(21) (PV 1156-82)

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 04 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 36/04

(75)

Autor vynálezu

ANTON ELIZABETH dr. dipl. chem., SCHKOPAU, GRIEGL VOLKER
dipl. chem., STUBENRAUCH DIETER ing. chem., HALLE-NEUSTADT
[DD], ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou, PLESKA ALEXANDER
ing., RAKOVNÍK [CS]

(54) Způsob přípravy polymerů s koncovými funkčními skupinami

1

2

Vynález se týká způsobu přípravy polymeru s koncovými funkčními skupinami funkcionalizací živých polymerů, získaných aniontovou polymerací konjugovaných diennů a/nebo vinylaromatických sloučenin v přítomnosti organolitních iniciátorů pomocí elektrofilních funkcionalizačních činidel. Podstatou vynálezu je, že se stupeň funkcionalizace zvýší, proběhne-li funkcionalizace v přítomnosti N,N'-dimethylanilinu.

Molární poměr dimethylanilinu k alkalickému kovu je 0,5 : 1 až 2 : 1.

Vynález se týká způsobu přípravy polymerů s koncovými funkčními skupinami, zejména s molekulovou hmotností 100 až 1000, funkcionalizací živých polymerů, získaných aniontovou polymerací aniontově polymerovatelných monomerů, zejména konjugovaných dienů a/nebo vinylaromatických sloučenin v přítomnosti organolitních iniciátorů, pomocí vhodných funkcionalizačních činidel za přídavku komplexotvorné látky.

Je známo, že se z konjugovaných dienů získávají aniontovou polymerací v přítomnosti organoalkalokovového iniciátoru a následnou reakcí vzniklých polymerů s alkalokovovými koncovými skupinami s funkcionalizačními činidly polymery s reaktivními koncovými skupinami (NSR 1 169 674, VB 921 803, USA 3 070 579, VB 1 243 702).

Dále je známo, že polymerací bifunkčními iniciátory a následnou funkcionalizací se získávají polymery, jejichž funkcionalita nedosahuje hodnoty 2. Ačkoliv je známa řada způsobů jak nahradit koncové alkalokovové atomy vhodnými funkcionalizačními činidly neprobíhají tyto reakce na 100 %. Z USA 4 039 593 je například známo, že živé polymery rozpuštěné v uhlovodíkových rozpouštědlech nedávají s funkcionalizačními činidly, jako je etylénoxid a kysličník uhlíčitý 100 % konverzi. Příčinou neúplného průběhu reakce je mimo jiné nutno hledat u aktivních center polymerních řetězců, neboť kvůli jejich asociaci se u mnoha funkcionalizačních reakcí nedá dosáhnout kvalitativní reakce. Přídavkem polárních sloučenin k živým polymerům, rozpuštěným v rozpouštědlech dá silně potlačit tvorba asociátů.

Jak je patrné z USA 4 039 593 dá se dosáhnout zlepšení funkcionality přídavkem terciárních diamínů, zejména tetramethyletherdiaminu (TMEDA), bezprostředně před funkcionalizací. Konverze se zvýší z cca 85 procent na 92 % hmotnostních. TMEDA tvoří s organolitními sloučeninami chelátové komplexy. Tyto komplexy jsou sice velice aktivní, podléhají však stárnutí a dochází k rozpadu komplexů. Takovýto chelátový komplex byl blíže zkoumán Danicherem a Friedmannem (Rev. Gen. Caout. Plast. 47 /1970/ 2, str. 165 až 167). Přitom se ukázalo, že při pokračujícím stárnutí dochází k rozpadu komplexu, což má za následek snížení počtu aktivních center.

Rovněž přídavek jiných silně polárních rozpouštědel jako éteru, zejména tetrahydrofuranu k roztokům živých polymerů bezprostředně před funkcionalizací může vést podle NSR 1 520 468 k vyšším funkcionalitám. Avšak již při pokojové teplotě dochází přitom ke štěpení éteru. Trvanlivost organolitiových sloučenin v tetrahydrofuranu je za pokojové teploty, například jen 2 h. Rovněž ve směsích tetrahydrofuranu a inertních rozpouštědel reagují lithiorganoly za rozkladu (Liebigs Ann. Chemie 747 /1971/, str.

70 až 83), čímž se zničí aktivní centra a tím dosáhne nižší funkcionality.

Trialkylaminy, jako triethylamin se podle NSR 1 520 468 sice dají rovněž použít, mají však nižší účinek než cyklické étery.

Vynález řeší jak převádět živé polymery konjugovaných dienů a/nebo vinylaromatických monomerů reakcí s vhodnými funkcionalizačními činidly při vysoké konverzi na polymery s reaktivními stabilními koncovými skupinami za podstatně vyšší účinnosti funkcionalizace, blížíci se teoretickému stupni funkcionalizace.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy polymerů s koncovými funkčními skupinami, zejména s molekulovou hmotností 1000 až 10 000, funkcionalizací živých polymerů, získaných aniontovou polymerací aniontově polymerovatelných monomerů, zejména konjugovaných dienů a/nebo vinylaromatických sloučenin v přítomnosti organolitních iniciátorů, pomocí elektrofilních funkcionalizačních činidel, zejména kysličníku uhlíčitého, alkylenuoxidu nebo gama-butyrolaktonu, v přítomnosti polární sloučeniny spočívající v tom, že polární sloučeninou je N,N'-dimetylanilin. Tato sloučenina se přidá před funkcionalizační reakcí k roztoku živého polymeru tak, aby molární poměr dimetylanilinu k alkalickému kovu byl 0,5 : 1 až 2 : 1, s výhodou 1 : 1 až 1,25 : 1.

Množství použitého dimetylanilinu závisí na počtu aktivních center. Molární poměr dimetylanilinu k alkalickému kovu by měl být nejméně 1 : 1. Větší množství dimetylanilinu nemá nepříznivé účinky. Pro dosažení vysokého účinku však postačuje výše uvedená rozmezí.

Při přípravě živých polymerů s alkalokovovými iniciátory se dodržují podmínky charakteristické pro aniontovou polymeraci. Přitom se používají rozpouštědla indifferntní k organolitním sloučeninám. Polymerace se provádí při teplotě v rozmezí 198 až 423 K, s výhodou při 273 až 323 K, za atmosférického nebo zvýšeného tlaku po dobu 1 až 3 h. K nastavení požadované molekulové hmotnosti polymeru se k roztoku přidává iniciátor ve stechiometrickém množství. Získávají se tak polymery s molekulovou hmotností zejména od 1000 do 10 000. Jako iniciátorů polymerace se používají obecně známé monofunkční, bifunkční a polyfunkční organolitní sloučeniny, jako n nebo sek. butyllithium, dilithiumbutan, dilithiumoligomery konjugovaných diolefinů nebo reakční produkty divinylbenzenu nebo diisopropylbenzenu se sek. butyllithiem. V přítomnosti těchto roztoků iniciátoru lze polymerovat tyto monomery: konjugované dieny, jako například 1,3-butadien, isopren, 2,3-dimetyl-1,3-butadien a 1,3-hexadien, jakož i vinylsubstituované aromatické sloučeniny, jako například styren, alfa-metylstyren, 1-vinylnaftalen, divinylbenzeny a 2-vinylnaftalen.

Reakce živých polymerů s vhodnými elektrofilními činidly jako například kysličníkem uhlíčitým, alkylenyoxidy nebo gama-butyrolaktonem, probíhá známým způsobem při teplotě v rozmezí 223 až 323 K, s výhodou při 253 až 283 K ve vhodných aparaturách, popsaných například v NSR 1 520 468 a NDR 139 661.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají zejména v tom, že přídavek polárního komplexotvorného rozpouštědla dimetylanilinu ovlivňuje reakci živých konců polymerních řetězců s elektrofilními činidly, vytvářejícími koncové skupiny tak, že se dosahuje teoretické funkcionality. To je překvapující výsledek, neboť z literatury je známo, že alifatické terc. aminy mají jen malou účinnost jako přísady před funkcionalizační reakcí živých polymerů (NSR 1 520 468).

Výhody vynálezu jsou předvedeny na následujících příkladech. Jednotlivé reakční složky, jejich poměry a ostatní specifické

podmínky jsou pro tento způsob typické a nepředstavují krajní meze uskutečnitelnosti.

Příklad 1

Butadien byl polymerován pomocí oligoisoprendilithia (polymerační stupeň 6) rozpuštěného v toluenu, a to podle následující receptury:

1,3-butadien (g)	132
toluen (ml)	600
oligoisopropendilithium (mmol)	113
teplota (K)	283
doba dávkování (h)	2
doba po dávkování (h)	0,5

Roztok živého polymeru byl rozdělen. První díl byl hydrolyzován bez a druhý díl s přídavkem dimetylanilinu v molárním poměru lithium : dimethylamin = 1 : 1, a to následovně.

Díl č.	1	2
Lithium v živých polymerech (mmol)	56,5	56,5
Dimetylanilin (g)	—	7,97
Etylénoxid (g)	4,98	4,98
Molární poměr Li : etylénoxid	1 : 2	1 : 2
Teplota (K)	268	268
Teoretická funkcionalita	1,80	1,80
Stanovená funkcionalita	1,62	1,80

Příklad 2

Oligobutadiendilithiem (polymerační stupeň 6) rozpuštěným v benzenu byl polymerován butadien podle následující receptury:

1,3-butadien (g)	3100
benzen (ml)	8200
oligobutadiendilithium (mmol)	3100
teplota (K)	283

doba dávkování (h)	2
doba po dávkování (h)	0,5

Roztok živého polymeru byl potom rozdělen na 4 díly. Díl č. 1 byl funkcionalizován bez přídavku dimetylanilinu a ostatní 3 díly s přídavkem dimetylanilinu (Li : dimetylanilin = 1 : 1) a trietylaminu (Li : trietylenamin = 1 : 1) etylénoxidem nebo kysličníkem uhlíčitým.

Díl č.	1	2	3	4
Li v živém polymeru (mmol)	775	775	775	775
dimetylanilin (g)	—	109,3	—	109,3
trietylenamin (g)	—	—	78,4	—
etylénoxid (g)	68,3	68,3	68,3	—
kysličník uhlíčitý (g)	—	—	—	852,7
(Nm ³)	—	—	—	0,43
teplota (K)	268	268	268	258
teoretická funkcionalita	1,85	1,85	1,85	1,85
stanovená funkcionalita	1,67	1,84	1,75	1,85

Příklad 3

Příklad č. 1 byl opakován s tím rozdílem, že se k polymeraci použilo namísto butadienu 167 g izoprenu. Živý roztok polyizoprenu byl rovněž rozdělen a jedna polovina byla hydroxylována bez přídavku a druhá s přídavkem dimetylanilinu.

Výsledný produkt vykazoval následující funkcionalitu.

Bez přídavku dimetylanilinu	1,60
S přídavkem dimetylanilinu	1,78

Příklad 4

88 g butadienu a 87 g styrenu byly kopo-

lymerovány po sobě podle receptury z příkladu 1 a roztok kopolymeru byl hydroxylován analogicky jako v příkladu 1. Kopo-

lymer hydroxylovaný bez přídavku dimetylanilinu měl funkcionalitu 1,63, kopolymer s přídavkem dimethylanilinu 1,79.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy polymerů s koncovými funkčními skupinami, zejména s molekulovou hmotností 1000 až 10 000, funkcionalizací živých polymerů, získaných aniontovou polymerací aniontově polymerovatelných monomerů, zejména konjugovaných dienů a/nebo vinylaromatických sloučenin v přítomnosti organolithných iniciátorů, pomocí

elektrofilních funkcionalizačních činidel, zejména kysličníku uhličitého, alkylenuoxidu nebo gama-butyrolaktonu, v přítomnosti polární sloučeniny, vyznačený tím, že polární sloučeninou je N,N'-dimethylanilin, přičemž molární poměr dimetylanilinu k alkalickému kovu je 0,5 : 1 až 2 : 1, s výhodou 1 : 1 až 1,25 : 1.