



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.11.74 (P. 175467)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08F 216/34
C08F 297/02
C08G 2/26

Twórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Witold Kuran, Zbigniew
Jan Floriańczyk

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób kopolimeryzacji akroleiny z butadienem-1,4

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób kopolimeryzacji akroleiny z butadienem-1,4. Otrzymane polimery mają zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne używane w elektrotechnice, elektronice, jako części maszyn itp.

Znane są z opisu patentowego brytyjskiego nr 1 073 866 sposoby homopolimeryzacji nienasyconych aldehydów, zwłaszcza akroleiny prowadzone wobec cyjanków i rodanków nieorganicznych, które przebiegają według mechanizmu anionowego. Znane są również sposoby kopolimeryzacji akroleiny z monomerami winylowymi, w tym również z butadienem, przedstawione między innymi w brytyjskim opisie patentowym nr 1 074 633. Polegają one na prowadzeniu reakcji w dwóch etapach. W pierwszym przebiega homopolimeryzacja akroleiny poprzez grupę karbonylową, w drugim zaś kopolimeryzacja wytworzonego polimeru z monomerami winylowymi poprzez grupy winylowe. Drugi etap jest typowym procesem wolnorodnikowym zachodzącym wobec klasycznych inicjatorów. Jako katalizatory pierwszego etapu stosuje się typowe zasady Lewisa, takie jak pirydyna, piperidyna, fosfina, alkoholany oraz związki metaloorganiczne sodu i litu. W części ogólnej opisu podane są również dwa kwasy Lewisa — BF_3 i AlCl_3 .

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 278 503 przedstawiony został sposób kopolimeryzacji monomerów winylowych z dwuolefinami sprzężonymi, między innymi z butadienem,

2

który polega na kopolimeryzacji wyżej wymienionych monomerów w obecności halogenków Friedla-Craftsa jako katalizatorów oraz inicjatora wolnorodnikowego. W opisanym powyżej procesie stosuje się związki alkiloglinowe lub chlorek cynku jako inicjatory obok drugiego katalizatora typu wolnorodnikowego. Natomiast w procesie według wynalazku stosuje się tylko jeden katalizator. Kopolimeryzacja według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 278 503 przebiega w ten sposób, że polarny monomer winylowy jest kompleksowany z halogenkiem Friedla-Craftsa i taki skompleksowany monomer kopolimeryzuje z drugim monomerem olefinowym w obecności wolnorodnikowego inicjatora. Halogenek można najpierw wprowadzić do monomeru winylowego i następnie dodać drugi monomer wraz z inicjatorem lub halogenek metalu można dodawać bezpośrednio do mieszaniny monomerów i inicjatora. W wyniku tak prowadzonej kopolimeryzacji jako produkt końcowy otrzymuje się kopolimer przemieniony o wzorze $-\text{[CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH-C/CHO/-H]}_n-$.

W sposobie według wynalazku w pierwszym etapie przebiega spontanicznie cykloaddycja butadienu-1,4 z akroleiną, a następnie kationowa polimeryzacja tworzącego się przejściowo cykloheksen-3-alu-1 /związek o wzorze 1/ poprzez grupę karbonylową z wytworzeniem produktu o wzorze 2. Bezspornym dowodem na taki właśnie przebieg re-

akcji jest fakt, że w temperaturze 400°C możliwe jest przeprowadzenie depolimeryzacji, która prowadzi do wytworzenia cykloheksen-3-alu-1, a nie do akroleiny i butadienu. Tenże aldehyd można w obecności kwasów Lewisa przeprowadzić z powrotem w polimer. Równomolowa zawartość butadienu i akroleiny w otrzymanych polimerach /co jest mało prawdopodobne w statystycznej kopolimeryzacji obu monomerów/ oraz dane spektroskopowe produktu $^1\text{H NMR}/\text{CDCl}_3$ 4,32 /protony winylowe w pierścieniu cykloheksenowym — nie mogą występować przy innym typie polimeryzacji/; 5,29/ $\text{HC}\equiv$ w łańcuchu/; 7,90—8,33/ CH_2 w pierścieniu/; 8,47—8,72/ $\text{HC}\equiv$ w pierścieniu/; IR cm^{-1} 1655/ $\text{C}=\text{C}$ /, 1150 i 1079 cm^{-1} $\text{C}-\text{O}$ / jednoznacznie potwierdzają budowę produktu i przebieg reakcji. Taki przebieg procesu zapewnia równomolowy skład i określoną budowę produktu oraz wysoką wydajność i niski stopień polidispersji.

Wprawdzie obydwa przedstawione sposoby dotyczą kopolimeryzacji tego samego typu monomerów, jednakże w związku z różnicą w samym prowadzeniu procesu, jak to wykazano powyżej, w rezultacie uzyskuje się różne produkty końcowe zarówno pod względem struktury chemicznej, jak i własności fizycznych.

Sposobem według wynalazku reakcję można prowadzić albo metodą blokową w temperaturze od -78°C do -40°C , albo w rozpuszczalnikach. Kopolimeryzacja prowadzona w rozpuszczalniku przebiega z wysoką wydajnością w szerokim zakresie temperatur od -78°C do 150°C . Jako rozpuszczalniki stosuje się korzystnie węglowodory, ewentualnie chlorowcowane, takie, które nie reagują i nie tworzą stabilnych kompleksów z katalizatorem. Dzięki obecności podwójnego wiązania w pierścieniu cykloheksenowym, otrzymany polimer można modyfikować na drodze sieciowania lub addycji.

W sposobie według wynalazku zarówno reakcja cykloaddycji butadienu z akroleiną jak i proces polimeryzacji tworzącego się cykloheksen-3-alu-1, przebiegają z bardzo dobrą wydajnością, spontanicznie, bez konieczności stosowania podwyższonej temperatury i ciśnienia. Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest łatwa dostępność i niski koszt monomerów, katalizatorów i rozpuszczalników, które ponadto można regenerować. Otrzymane sposobem według wynalazku polimery wykazują bardzo dobre własności termoplastyczne.

Przedmiot wynalazku jest bliżej określony w przykładzie wykonania.

Przykład I. W reaktorze umieszcza się 1,0 g /7,4 mmola/ bezwodnego chlorku cynkowego. Reaktor chłodzi się do temperatury -78°C i dodaje się 4,0 g /7,4 mmola/ butadienu oraz 4,1 g /7,4 mmola/ akroleiny. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze -78°C w ciągu 20 minut i następnie przenosi się do 50 ml metanolu zakwaszonego 1 ml stężonego kwasu solnego. Otrzymany polimer odsącza się od fazy ciekłej, przemywa kilkakrotnie metanolem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem do stałego ciężaru. Otrzymuje się 3,74 g polimeru cykloheksen-3-alu-1, co stanowi 46,1% wydajności liczonej na sumaryczną ilość wprowadzonej akroleiny i butadienu.

Analiza elementarna:

obliczono: C—77,07% H—8,26% O—14,67%
znaleziono: C—77,12% H—8,04% O—14,84%

Przykład II. Do oziębionego do temperatury -78°C reaktora wprowadza się 4,0 g /7,4 mmole/ butadienu, 4,1 g /7,4 mmole/ akroleiny, a następnie 10 ml toluenowego roztworu metyldwuchloroglinu o stężeniu 0,53 mola/l. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze -78°C w ciągu 2 godzin i dalej postępuje podobnie jak w przykładzie I. Otrzymuje się 2,8 g polimeru cykloheksen-3-alu-1, co stanowi 34,1% wydajności. Analiza elementarna jak w przykładzie I.

Przykład III. Do reaktora zawierającego 4,0 g /7,4 mmole/ butadienu wprowadza się w temperaturze 25°C 10 ml toluenowego roztworu czterochloru cyny o stężeniu 0,53 mola/l, a następnie 4,1 g /7,4 mmole/ akroleiny. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 25°C w ciągu 2 godzin i dalej postępuje się podobnie jak w przykładzie I. Otrzymuje się 6,5 g polimeru cykloheksen-3-alu-1 co stanowi 80,7% wydajności. Analiza elementarna jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do reaktora zawierającego 4,0 g /7,4 mmole/ butadienu i 4,1 g /7,4 mmole/ akroleiny wprowadza się w temperaturze 25°C 10 ml toluenowego roztworu etyldwuchloroglinu o stężeniu 0,6 mola/l.

Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 25°C w ciągu 2 godzin i dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 3,9 g polimeru cykloheksen-3-alu-1, co stanowi 47,1% wydajności.

Analiza elementarna jak w przykładzie I.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie IV stosuje się zamiast toluenowego roztworu etyldwuchloroglinu, toluenowy roztwór pięciochloru antymonu o stężeniu 0,6 mol/l w ilości 10 ml. Otrzymuje się 2,2 g polimeru cykloheksen-3-alu-1, co stanowi 22,6% wydajności. Analiza elementarna jak w przykładzie I.

Przykład VI. Do reaktora zawierającego 4,0 g /7,4 mmola/ butadienu 4,1 g /7,4 mmole/ akroleiny i 10 ml chlorku metylenu wprowadza się 1 ml toluenowego roztworu czterochloru cyny o stężeniu 5 moli/l. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 25°C w ciągu dwóch godzin i dalej postępuje się podobnie jak w przykładzie I. Otrzymuje się 4,0 g polimeru cykloheksen-3-alu-1, co stanowi 49,9% wydajności. Analiza elementarna jak w przykładzie I.

Przykład VII. Do reaktora zawierającego 4,0 g /7,4 mmole/ butadienu i 4,1 g /7,4 mmole/ akroleiny wprowadza się w temperaturze 25°C 10 ml toluenowego roztworu czterochloru tytanu o stężeniu 0,22 moli/l, po czym reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 140°C i utrzymuje w ciągu dwóch godzin. Dalej postępuje się podobnie jak w przykładzie I. Otrzymuje się 0,9 g polimeru cykloheksen-3-alu-1, co stanowi 10,7% wydajności teoretycznej. Analiza elementarna jak w przykładzie I. Wytwarzane sposobem według wynalazku nowe polimery cyklohekseno-3-alu-1 charakteryzują się następującymi widmami w podczerwieni IR:

= 3030, 2955, 2897, 2831 cm^{-1} , C—H rozciągające

= 1655 cm^{-1} , C=C rozciągające
 = 1460, 1440, 1410, 1385, 1360 cm^{-1} , C—H zginające
 = 1149, 1088 cm^{-1} , C—C rozciągające
 = 1001, 950, 939, 919 cm^{-1} — drgania deformacyjne pierścienia cykloheksenowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kopolimeryzacji akroleiny z butadienem-1,4, **znamienny tym**, że butadien-1,4 poddaje

się reakcji cykloaddycji z akroleiną i równoczesnej polimeryzacji utworzonego produktu, w obecności katalizatorów w postaci związków metaloorganicznych lub soli nieorganicznych zdolnych do tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych z akroleiną o charakterze kwasu Lewisa, przy czym proces prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika organicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie węglowodory, ewentualnie chlorowcowane.

