



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 30. XII. 1963 (P 103 372)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 1. III. 1965

Kl.

MKP C 05/g

UKD

BIBLIOTEKA

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Irena Penczek, dr inż. Stanisław Penczek i Marek Borensztajn
Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wyrobów z polimerów cyklicznych β -tlenków, zwłaszcza 3,3-bis (chlorometylo) oksetanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów z polimerów cyklicznych β -tlenków, zwłaszcza 3,3-bis (chlorometylo)oksetanu.

Dotychczasowe metody wytwarzania tych wyrobów polegały na tym, że najpierw otrzymywano gotowe tworzywo w postaci proszku lub granulatu (w zależności od metody polimeryzacji), a następnie półprodukty te przerabiane metodą formowania wtryskowego, wytłaczania, rozdmuchiwania i innymi typowymi metodami przetwórczymi.

Wiadomo jednak, że powyższymi metodami można otrzymywać wyroby z tworzywa o ograniczonym ciężarze cząsteczkowym, gdyż lepkość poddawanego formowaniu stopu wielkocząsteczkowego polimeru byłaby za duża w stosunku do znanych obecnie metod przetwórczych danego tworzywa. Z drugiej strony wiadomo, że wytrzymałość mechaniczna wyrobu jest wprost proporcjonalna do stopnia polimeryzacji tworzywa, z którego został on otrzymany. Praktycznie stosuje się poli-3,3-bis (chlorometylo) oksetan o granicznej liczbie lepkościowej $[\eta] \cong 1,2$, co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 200.000.

Ponieważ stwierdzono, że w procesie polimeryzacji cyklicznych β -tlenków, zwłaszcza 3,3-bis (chlorometylo)-oksetanu, kontrakcja objętości jest niewielka, podjęto próbę polimeryzacji w formie, co dla tej grupy monomerów nie było dotychczas znane.

W praktyce okazało się, że próby prowadzenia polimeryzacji w formie cyklicznych β -tlenków przy

2

zastosowaniu znanych katalizatorów polimeryzacji takich jak halogenki boru, BF_3 lub też kwasy mineralne (HClO_4 , H_2SO_4 , HF , H_3PO_4) prowadziły do wyników negatywnych, ponieważ polimeryzacja przebiegała z tak dużą szybkością, że następowało zniszczenie wyrobu związane z przegrzaniem tworzywa (ciepło procesu = 20 kcal/mol).

W wyniku badań i prób okazało się, że tylko zastosowanie związku glinoorganicznego, zwłaszcza trójetyloglinu lub trójizobutyloglinu, skądinąd także znanego jako katalizatora polimeryzacji cyklicznych β -tlenków nie powoduje powyższych ujemnych skutków.

Nieoczekiwanym rezultatem tych badań był fakt, że otrzymywane produkty charakteryzowały się kilkakrotnie większym ciężarem cząsteczkowym, niż praktycznie stosowane dotychczas produkty. Ciężary cząsteczkowe mogą w tym wypadku przekroczyć milion (podaje je tablica 1). Wyroby otrzymane sposobem według wynalazku dzięki bardzo wysokim ciężarom cząsteczkowym odznaczają się znacznie lepszymi własnościami mechanicznymi, starzeniowymi i odpornością chemiczną, co odróżnia je od znanych dotychczas polimerów 3,3-bis (chlorometylo) oksetanu.

Według wynalazku zatem czysty monomer cyklicznego β -tlenku, zwłaszcza 3,3-bis (chlorometylo) oksetanu poddaje się polimeryzacji bezpośrednio w formie w obecności związku glinoorganicznego, zwłaszcza trójetyloglinu lub trójizobutyloglinu, przy

czym proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 90—200°C w warunkach wykluczających dostęp wilgoci i tlenu z powietrza.

W tym celu do ewakuowanej formy wlewa się monomer, np. oksetan, 3,3-dwumetylooksetan, 3,3-bis (fluorometylo) oksetan, 3,3-bis (chlorometylo) oksetan, dodaje się katalizator, np. związek glinoorganiczny w ilości 0,01—1% wagowego, a następnie mieszaninę odgazowuje się kilkakrotnie, likwidując każdorazowo próżnię gazem obojętnym (azot lub argon) zawierającym poniżej 0,001% objętości O₂. Mieszaninę polimeryzuje się początkowo w niższej temperaturze, a kiedy zacznie się wyraźnie wytrącać polimer (np. w 80°C przy konwersji monomeru w polimer około 20—30%) temperaturę podnosi się przez ogrzanie formy, jeśli masa odlewu nie jest wystarczająca, aby nastąpił samorzutny wzrost temperatury wystarczający do stopienia (rozpuszczenia) wytrąconego polimeru. Dla każdej formy należy przeprowadzić obliczenie ciepła uwzględniające ciepło polimeryzacji, ciepło topnienia i straty ciepła wskutek wymiany z otoczeniem. Kończy się polimeryzację powyżej temperatury topnienia polimeru, na przykład w 190—240°C. Po stopniowym ochłodzeniu (gwałtowne ochłodzenie stopu doprowadza do produktu bezpostaciowego) formę otwiera się i wyjmuje gotowy odlew.

W tablicy 1 zestawiono rezultaty kilku typowych polimeryzacji blokowych w warunkach izotermicznych.

Tablica 1

Zależność ciężaru cząsteczkowego od ilości katalizatora i temperatury polimeryzacji

monomer: 3,3-bis (chlorometylo)oksetan

katalizator: trójizobutyloglin

Lp.	Temperatura polimeryzacji	ilość katalizatora % wag.	ciężar cząsteczkowy
1	60°	0,20	1,115.000
2	100	0,15	830.000
3	100	0,40	745.000
4	100	1,1	730.000
5	154	0,15	525.000

Należy podkreślić, że sposób według wynalazku wykazuje jeszcze tę zaletę, że umożliwia otrzymanie wyrobów o dużej masie i wielkości znacznie przekraczającej wielkość wyrobów otrzymywanych przez formowanie polimeru np. przez wtrysk.

Przykład: do formy w postaci wydrążonego pręta, w której powietrze zastąpiono odtlenionym azotem wlane w atmosferze wolnej od tlenu i wody (pary wodnej) roztwór sporządzony w podobnych warunkach i zawierający:

99,9 g 3,3-bis (chlorometylo) oksetanu

0,1 g trójizobutyloglinu.

Zawartość formy odgazowano w próżni, a następnie polimeryzowano bez dostępu powietrza w czasie 4 godzin w temperaturze 30°C, następnie w czasie 5 godzin w temperaturze 80°C i w końcu w czasie 6—10 godzin w temperaturze 180—220°C. Po zakończeniu ogrzewania formę powoli ochłodzono do temperatury pokojowej (8 godzin od 220°C). Po otwarciu formy wyjęto odlew nie zawierający pęknięć ani pęcherzy. Otrzymany materiał jest biały, w świetle przechodzący w mleczny, nieprzeświecający w warstwie o grubości ponad 10 mm.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wyrobów z polimerów cyklicznych β -tlenków zwłaszcza 3,3-bis (chlorometylo) oksetanu, **znamienny tym**, że czysty monomer cyklicznego β -tlenku, zwłaszcza 3,3-bis (chlorometylo) oksetanu, poddaje się polimeryzacji bezpośrednio w formie w obecności związku glinoorganicznego, zwłaszcza trójetyloglinu lub trójizobutyloglinu, przy czym proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 90—200°C w warunkach wykluczających dostęp wilgoci i tlenu z powietrza.