

6087 7/12



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 45863

Kl. 39 ~~2301~~ 64, 7/12

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
Mediolan, Włochy

### Sposób polimeryzowania winylopirydyn

Patent trwa od dnia 21 czerwca 1960 r.  
Pierwszeństwo: 25 czerwca 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysokocząsteczkowych liniowych polimerów o regularnej przestrzennej budowie z winylopirydyn lub winylopirydyn podstawionych w rdzeniu rodnikami alkilowymi, posiadającymi do 4 atomów węgla.

Wiadomo, że bezpostaciowe polimery winylopirydynowe posiadają nieregularną budowę. Te polimery otrzymuje się na ogół przez polimeryzację w obecności katalizatorów wytwarzających rodniki. Nie posiadają one właściwości mechanicznych pozwalających na stosowanie ich w dziedzinie materiałów plastycznych i włókien tekstylnych. Ponadto polimery te łatwo absorbują wodę przekształcając się w produkty żywcowate. Proponowano także kopolimeryzowanie winylopirydyn z monomerami z rodzaju akrylonitrylu, butadienu lub styrenu w celu otrzymania polimerów posiadających różne właściwości.

Jakkolwiek polimery winylopirydynowe posiadają szczególnie regularną przestrzenną budowę nie były dotąd znane.

Stwierdzono, że jeśli winylopirydyny polimeryzuje się w obecności katalizatorów, w których część kationową stanowi metal z grupy I, II lub III układu periodycznego, a częścią anionową jest grupa alkilowa, arylowa, wodorek, grupa alkiloamidowa, aryloamidowa, haloidek alkilu, haloidek aryłu, haloidek alkiloamidu, haloidek aryloamidu i mieszane haloideki alkiloaryloamidu, można otrzymać polimery o przestrzennej regularnej budowie, odznaczające się nowymi właściwościami.

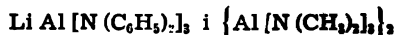
Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzowania, za pomocą którego możliwe jest otrzymywanie nowych polimerów z monomerów zawierających azot, które to polimery mają regularną przestrzenną budowę. Polimery te posiadają w łańcuchu głównym regularną kolejność atomów

trzechciorzędowego węgla o takiej samej konfiguracji przestrzennej. Taka regularna budowa na ogół nadaje pewne szczególne fizyczne i mechaniczne właściwości np. wysoką temperaturę topnienia i małą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Właściwości te są spowodowane większą krystalicznością polimeru wskutek tej regularnej budowy.

Typowymi winylopirydynami, z których można otrzymywać polimery o powyższych właściwościach są 2-winylopirydyna, 3-winylopirydyna, 4-winylopirydyna, metylo-2-winylopirydyna, metylo-4-winylopirydyna, etylo-2-winylopirydyna, szczególnie 5-etylo-2-winylopirydyna i etylo-4-winylopirydyna itd.

Szczególnie odpowiednimi katalizatorami do polimeryzacji winylopirydyn sposobem według wynalazku są bromek fenylomagnezowy, dwuetylomagnez, chlorek butylomagnezowy, dwuetyloberyl, bromek dwuetyloamidomagnezowy, jodek dwuetyloamidomagnezowy, dwumetyloamidoberyl, bromek metylofenyloamidomagnezowy, dwumetyloamidoglin i wodorek glinowo-litowy.

Jako katalizatory mogą być również stosowane związki kompleksowe, zawierające w cząsteczce wiązania typu wodorku i wiązania typu amidowego, np. związki amidowe o wzorze:



Wytwarzanie takich związków można prowadzić w następujący sposób:

**Przykład A.** Do kolby 1 litrowej zaopatrzonej w mechaniczne mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wprowadza się 9 g  $\text{Li Al H}_4$  (gaz — miano objętościowe 80%) w atmosferze azotu, w zawieszinie w 150 ml bezwodnego eteru. Z wkraplacza wkrapla się powoli w trakcie mieszania roztwór 170 g dwufenyloaminy w 300 ml bezwodnego eteru, w celu utrzymania stałego i nie nadmiernego wydzielania się wodoru. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia eteru i utrzymuje się mieszanie w ciągu około 6 godzin. Utworzony stały krystaliczny produkt dekantuje się, przezroczystą eterową część górną usuwa się, dodaje 3200 ml benzenu i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia aż do całkowitego rozpuszczenia stałego produktu.

Roztwór po przesączeniu przez porowatą płytkę w atmosferze azotu i pozostawieniu na parę godzin wydziela duże bezbarwne kryształy składające się ze związku o wzorze:



W celu zwiększenia wydajności krystalicznego produktu ciecz macierzystą odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, aż osiągnie się małą objętość, po czym traktuje się znowu 100 ml bezwodnego eteru. Wydziela się duża ilość kryształów o takim samym składzie i czystości jak poprzednie. Otrzymuje się 84 g produktu, którego analiza przedstawia się następująco:

$$\text{Al} = 4,28\% \left\{ \begin{array}{l} \text{teoretycznie dla} \\ \text{Li Al [N(C}_6\text{H}_5)_2\text{]}_3 \text{ H} \cdot \text{O(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} 4,395\%$$

$$\text{Li} = 1,15\% \left\{ \begin{array}{l} \text{teoretycznie dla} \\ \text{Li Al [N(C}_6\text{H}_5)_2\text{]}_3 \text{ H} \cdot \text{O(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} 1,13\%$$

$$\text{N} = 6,82\% \left\{ \begin{array}{l} \text{teoretycznie dla} \\ \text{Li Al [N(C}_6\text{H}_5)_2\text{]}_3 \text{ H} \cdot \text{O(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} 6,85\%$$

$$\text{H} = (\text{gaz objętościowo}) = 0,165\% \\ (\text{teoretycznie} = 0,164\%)$$

Przez ogrzewanie do temperatury 150°C pod zmniejszonym ciśnieniem (około 1 mm Hg), cały obecny eter usuwa się i otrzymuje się związek o następującym wzorze:

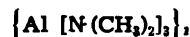


**Przykład B.** Do autoklawu na 1 litr wprowadza się 42,5 g  $\text{Al iso - C}_6\text{H}_5$ , w atmosferze azotu, rozpuszcza w 70 ml n — heptanu, do którego dodaje się natychmiast ostrożnie roztwór 60 g dwumetyloaminy w 100 ml n — heptanu.

Zawartość autoklawu miesza się i temperatura szybko podnosi się do 190 — 200°C. Po 15 godzinach przerywa się ogrzewanie i produkt reakcji w całości wylewa się z innego autoklawu w atmosferze azotu do 500 ml-owej kolby.

Wprowadza się nadmiar aminy i większą część n-heptanu usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oziębia się do temperatury 0°C.

Surowe, bezbarwne kryształy, które wydzielają się mają następujący skład:



Jak to wskazują następujące dane analityczne:

$$\text{Al} = 16,53\% \left\{ \begin{array}{l} \text{teoretycznie dla Al} \\ \text{[N(CH}_3)_2\text{]}_3 \end{array} \right\} 16,94\%$$

$$\text{N} = 26,15\% \left\{ \begin{array}{l} \text{teoretycznie dla Al} \\ \text{[N(CH}_3)_2\text{]}_3 \end{array} \right\} 26,04\%$$

Krioskopowy ciężar cząsteczkowy = 320 (teoretycznie) ciężar cząsteczkowy wyliczony dla  $\text{Al[N(CH}_3)_2\text{]}_3 = 159,2$ .

Katalizatory stosuje się korzystnie w postaci roztworów lub zawiesin w cieczach organicz-

ných. Ciecz korzystnie powinna być bezwodna. Odpowiednimi cieczami są benzen, toluen itd.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturach od  $-20^{\circ}$  do  $+100^{\circ}\text{C}$ , korzystnie w temperaturach  $15-70^{\circ}\text{C}$ .

W niższych temperaturach polimeryzacja zachodzi z mniejszą szybkością, podczas gdy w wyższych temperaturach stereospecyficzność końcowego produktu zmniejsza się częściowo.

Proces polimeryzacji zachodzi z wysoką wydajnością. W stosunkowo krótkim czasie otrzymuje się we wskazanych temperaturach prawie całkowitą konwersję monomeru.

Otrzymuje się polimery w postaci sproszkowanej, nawet w początkowym stanie surowym. Jeśli ogrzewa się je, nabierają właściwości termoplastycznych tak, że można je formować przez odlewanie pod ciśnieniem, wtryskiwanie lub tłoczenie.

W przypadku 2-winylopirydyny otrzymuje się wysokokrystaliczny polimer, który z wodą nie pęcznieje. Ten polimer jest nierozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych, w acetonie i we wrzącym ketonie etylometylowym, podczas gdy rozpuszcza się we wrzącym benzenie, chloroformie i pirydynie.

Polimery otrzymane w obecności katalizatora, takiego jak bromek fenylomagnezowy lub bromek dwuetyloamidomagnezowy po ogrzewaniu do wrzenia w acetonie, są wysoko krystaliczne w badaniu promieniami X i wykazują widmo proszków (Cu K—alfa) mające najintensywniejsze wierzchołki kątów 2-teta równe  $8^{\circ} \cdot 15$ ;  $12^{\circ} \cdot 45$ ;  $17^{\circ} \cdot 1$ ;  $18^{\circ} \cdot 0$  i  $21^{\circ} \cdot 3$ .

Ciężar cząsteczkowy tych polimerów może zmieniać się w obrębie raczej szerokich granic przez prowadzenie procesu w różnych temperaturach, jak to jest widoczne z przykładów I, II i III.

Na ogół im wyższa jest temperatura polimeryzacji, tym niższy jest ciężar cząsteczkowy.

Wysokocząsteczkowe polimery można tłoczyć na włókna, które po krótkim ogrzewaniu w temperaturach  $100-150^{\circ}\text{C}$  dają w promieniach X widma zorientowanych włókien.

Badanie widma włókien, otrzymanych z poli-2-winylopirydyny prowadził do wniosku, że krystaliczność jest wynikiem budowy izotaktycznej; okres identyczności wzdłuż osi łańcucha wynosi około  $6 \cdot 7 \text{ \AA}$ .

Włókna otrzymane z poli-2-winylopirydyny przez tłoczenie ze stopionej masy i następnie rozciąganie korzystnie prowadzone w tempera-

turach około temperatury pokojowej, posiadają dobre właściwości mechaniczne.

Dzięki obecności atomu azotu posiadającego właściwości zasadowe w każdej monomerycznej jednostce, włókna te łatwo się barwią barwnikami kwasowymi.

Polimer 4-winylopirydyny wykazuje na ogół niższą krystaliczność niż polimery 2-winylopirydyny otrzymane w tych samych warunkach.

Poli-4-winylopirydyna otrzymana sposobem według wynalazku nie rozpuszcza się we wrzącym benzenie i innych aromatycznych węglowodorach. Niska rozpuszczalność w tych węglowodorach dowodzi, że makrocząsteczki polimeru posiadają regularną budowę w łańcuchu głównym.

Temperatura, w której krystaliczność poli-2-winylopirydyny znika mieści się między  $170^{\circ}$  i  $215^{\circ}\text{C}$ . Temperatura mięknięcia poli-4-winylopirydyny wynosi około  $190-200^{\circ}\text{C}$ .

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Wszystkie części o ile nie podano inaczej są częściami wagowymi.

Przykład I. Do kolby na 250 ml zaopatrzonej w mieszało, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, utrzymywanej w atmosferze suchego azotu, wprowadza się 100 ml odpowietrzonego bezwodnego toluenu i 1 g suchego bromku fenylomagnezowego, po czym wlewa się do zamkniętego wkraplacza 10 g 2-winylopirydyny, świeżo przedestylowanej i utrzymywanej zdala od powietrza i wilgoci. Mieszaninę znajdującą się w kolbie ogrzewa się do temperatury  $70^{\circ}\text{C}$  i dodaje powoli monomer, podczas mieszania.

Następnie mieszaninę miesza się w ciągu 5 godzin w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ , po czym reakcję przerywa się wlewając do mieszaniny 200 ml heptanu; wytrąca się biały osad. Otrzymany surowy produkt odsącza się i rozpuszcza w 150 ml 1 n kwasu solnego. Roztwór przesącza się i zubożetnia wlewając go do roztworu chlorku amonowego. Otrzymany polimer po przemyciu wodą rozpuszcza się w 500 ml benzenu, po czym benzen destyluje się, aż cała woda zawarta w roztworze zostanie usunięta. Następnie polimer wytrąca się heptanem, sączy i suszy. Polimer ogrzewa się do wrzenia 2 godziny w acetonie. Po oziębieniu znowu przesącza się i suszy.

Otrzymany polimer w postaci białego proszku, nie rozpuszcza się w wodzie, alifatycznych węglowodorach, acetonie, ketonie metyloetylowym, lecz rozpuszcza się w metanolu, benzenie i chloroformie. Jest wysoce krystaliczny jak wykazu-

ją badania w promieniach X. Widmo proszku, rejestrowane licznikiem Geigera (CuK — alfa) wykazuje najintensywniejsze wierzchołki dla kątów 2-teta, równych  $8^{\circ} \cdot 15$ ;  $12^{\circ} \cdot 45$ ;  $17^{\circ} \cdot 1$ ;  $18^{\circ} \cdot 0$ ;  $21^{\circ} \cdot 9$ .

Otrzymana poli-2-winylopirydyna posiada przeciętną temperaturę mięknięcia około  $173^{\circ}\text{C}$  i po stopnieniu można ją tłoczyć na włókna, które jeśli ogrzewać w temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$  w wazelinie krystalizują przedstawiając w badaniu promieniami X zorientowane widmo włókien. Lepkość istotna oznaczona w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  w benzenie wynosi 0,15.

Polimeryzacja 2-winylopirydyny sposobem opisanym w tym przykładzie, zachodzi praktycznie z całkowitą konwersją monomeru. Ilość krystalicznego produktu, nierozpuszczalnego w acetonie wynosi 75—80% całej ilości otrzymanego polimeru.

**Przykład II.** Prowadząc polimeryzację jak w przykładzie I, lecz stosując temperaturę  $40^{\circ}\text{C}$  zamiast  $70^{\circ}\text{C}$  i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę w sposób poprzednio opisany, otrzymuje się 10 g polimeru (100% konwersji), przy czym część krystaliczna, która nie rozpuszcza się we wrzącym acetonie wynosi około 90%. Po traktowaniu wrzącym acetonem polimer jest krystaliczny jak podano w przykładzie I.

Otrzymany polimer jest w postaci bardzo twardego produktu stałego o właściwościach analogicznych do właściwości próbki otrzymanej w przykładzie I.

Jego ciężar cząsteczkowy jest wyższy, a lepkość istotna oznaczona w benzenie w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  wynosi 0,45. Dzięki wyższemu ciężarowi cząsteczkowemu polimeru próbka ta jest odpowiedniejsza do przędzenia.

Polimer ogrzewany znowu w temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$  w wazelinie wykazuje wysoką krystaliczność w badaniach promieniami X prowadzonymi z proszkiem za pomocą licznika Geigera (CuK — alfa).

**Przykład III.** Prowadząc polimeryzację w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując temperaturę  $15^{\circ}\text{C}$  zamiast  $70^{\circ}\text{C}$  i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę jak w przykładzie I, otrzymuje się polimer z praktycznie 100%-ową konwersją. Krystaliczna część, nierozpuszczalna we wrzącym acetonie wynosi około 85%.

Krystalizacji polimeru sprzyja ogrzewanie w wazelinie w temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$ .

Otrzymany polimer ma postać bardzo twardego produktu stałego. W badaniu promieniami X wykazuje krystaliczność i posiada właściwości analogiczne do właściwości próbki otrzymanej sposobem z przykładu II. Lepkość istotna tego polimeru, oznaczona w benzenie w  $30^{\circ}\text{C}$  wynosi 0,75 (ciężar cząsteczkowy około 160.000).

**Przykład IV.** Do kolby z trzema szyjkami, na 500 ml, zaopatrzonej w mieszałko i wkraplacz wprowadza się w atmosferze azotu 0,25 g Mg ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> z 250 ml bezwodnego benzenu. Po 5 minutach mieszania w temperaturze pokojowej wprowadza się przez wkraplacz roztwór 15 g 2-winylopirydyny w 40 ml bezwodnego benzenu. Po około 1 minucie dodawanie monomeru jest zakończone i temperatura masy reakcyjnej wzrasta z  $20^{\circ}$  do około  $30^{\circ}\text{C}$ . Prowadzi się dalej mieszanie w temperaturze pokojowej w ciągu 3 godzin, po czym cały produkt polimeryzacji wlewa się do stężonego kwasu solnego podczas mieszania, aż do osiągnięcia całkowitego rozpuszczenia. Lepki roztwór zawierający chlorowoderek poli-2-winylopirydyny rozcieńcza się około podwójną objętością wody. Następnie poliwinylpirydynę wydziela się przez traktowanie amoniakalnym roztworem chlorku amonowego. Po przesączeniu i wysuszeniu otrzymany polimer (13,2 g) zawiesza się w n-dekanie w temperaturze  $165^{\circ}\text{C}$  na przeciąg paru godzin, po czym powoli oziębia się. Otrzymany produkt wykazuje wysoką krystaliczność podczas badania jego proszku promieniami X, licznikiem Geigera. Lepkość istotna, oznaczona w N, N-dwumetyloformamidzie w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  wynosi 0,61.

**Przykład V.** 0,5 g subtelnie sproszkowanego Mg[N( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> Br wprowadza się w atmosferze azotu z 80 ml bezwodnego toluenu do 350 ml kolby, zaopatrzonej w mieszałko i wkraplacz. Uruchamia się mieszałko i podnosi temperaturę do  $65^{\circ}\text{C}$ , po czym dodaje się powoli roztwór, zawierający 10 g świeżo destylowanej 2-winylopirydyny i 60 ml bezwodnego toluenu. Gdy dodawanie monomeru zostaje zakończone (około 20 minut) mieszaninę miesza się w ciągu dalszych  $3\frac{1}{2}$  godzin, po czym dodaje się 100 ml 5 n kwasu solnego, mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia masy polimeryzacyjnej.

Następnie polimer wydziela się przez działanie wodnym roztworem amoniaku i chlorku amonowego. Biały kłaczkowaty polimer łatwo przemycza się wodą kilka razy, po czym suszy

przez traktowanie wrzącym benzenem w celu usunięcia azeotropowej wody i benzenu.

Polimer wytrąca się z roztworu benzenowego n-heptanem, odsącza i suszy.

Przez długotrwałe traktowanie polimeru acetonem część (0,8 g) jego rozpuszcza się, podczas gdy nierozpuszczalna część składająca się z 8,2 g stałego sproszkowanego produktu jest w ponad 50% krystaliczna jak wykazują badania promieniami X.

Widmo rentgenowskie polimeru w postaci proszku otrzymane za pomocą licznika Geigera (CuK — alfa) pokazane jest na fig. 1 A.

Polimer po paru godzinach traktowania dekanem w temperaturze około 150°C posiada widmo dyfrakcyjne przedstawione na fig. 1 B.

Jak zaznaczone jest na figurach najbardziej wystające wierzchołki dla kątów 2-teta są te, które są równe  $8^{\circ} \cdot 15$ ;  $12^{\circ} \cdot 45$ ;  $17^{\circ} \cdot 1$ ;  $18^{\circ} \cdot 0$  i  $21^{\circ} \cdot 3$ .

Fig. A i B wskazują kierunek natężenia dyfrakcji w badaniu promieniami X (CuK — alfa) zarejestrowany na liczniku Geigera. Na osi rzędnych wskazane jest względne natężenie mierzone w liczbach, podczas gdy na osi odciętych wskazane są 2-teta kąty dyfrakcji.

Ten krystaliczny polimer nie rozpuszcza się w alifatycznych węglowodorach i eterze etylowym i izopropylowym, acetonie i ketonie metyloetylowym (wszelkie rozpuszczalniki stosowane w temperaturach wrzenia).

W kapilarze polimer mięknie w temperaturze 170—180°C. Temperatura topnienia oznaczona w mikroskopie polaryzacyjnym wynosi 177°C.

**Przykład VI.** Prowadząc polimeryzację 2-winylopirydyny jak w przykładzie III, lecz stosując 220 ml zamiast 100 ml bezwodnego toluenu, 30 g zamiast 10 g winylopirydyny i 0,7 g zamiast 1 g suchego bromku fenylomagnezowego i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się polimer z konwersją około 100%, którego część krystaliczna nierozpuszczalna we wrzącym acetonie odpowiada 96%.

**Przykład VII.** Prowadząc polimeryzację 2-winylopirydyny jak opisano w przykładzie II, lecz stosując 0,5 g zamiast 1 g bromku fenylomagnezowego i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę jak w przykładzie I, otrzymuje się polimer z konwersją około 100%, którego część krystaliczna nierozpuszczalna we wrzącym acetonie wynosi 87%.

Polimer ma wygląd krystaliczny w badaniach promieniami X i przedstawia właściwości podobne do właściwości próbki otrzymanej w przykładzie II. Lepkość istotna oznaczona w N, N-dwumetylofarmamidzie w temperaturze 30°C wynosi 0,49. Temperatura topnienia oznaczona mikroskopowo w świetle spolaryzowanym wynosi 211,5°C.

**Przykład VIII.** Prowadząc polimeryzację 2-winylopirydyny jak w przykładzie II, lecz stosując 0,2 g chlorku trzeciorzęd. butylomagnezu zamiast 1 g bromku fenylomagnezu i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę jak w przykładzie I, otrzymuje się polimer zupełnie nierozpuszczalny we wrzącym acetonie, z konwersją 45%-ową. Otrzymany polimer ma wygląd krystaliczny w badaniach promieniami X i wykazuje właściwości podobne do właściwości próbki otrzymanej w przykładzie II.

**Przykład IX.** Prowadząc polimeryzację 2-winylopirydyny jak w przykładzie II, lecz stosując 100 ml bezwodnego chlorobenzenu zamiast toluenu i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę jak w przykładzie I, otrzymuje się polimer z konwersją wyższą od 90%, którego część krystaliczna nierozpuszczalna we wrzącym acetonie wynosi 85% w stosunku do stosowanego monomeru.

Otrzymany polimer, który ma wygląd krystaliczny w badaniach za pomocą promieni X, wykazuje właściwości podobne do właściwości próbki otrzymanej w przykładzie II. Jego lepkość istotna oznaczona w N, N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C wynosi 0,44.

**Przykład X.** Prowadząc polimeryzację 2-winylopirydyny jak w przykładzie II, lecz stosując 100 ml bezwodnego chloropentanu zamiast toluenu i oczyszczając otrzymaną poli-2-winylopirydynę jak w przykładzie I, otrzymuje się polimer z konwersją 43%, którego część krystaliczna nierozpuszczalna we wrzącym acetonie odpowiada 37% w stosunku do zastosowanego monomeru.

Otrzymany polimer ma wygląd krystaliczny w badaniach za pomocą promieni X i wykazuje właściwości podobne do właściwości próbki otrzymanej w przykładzie II. Jego lepkość istotna oznaczona w N, N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C wynosi 0,57.

**Przykład XI.** 15 g 2-winylopirydyny rozpuszczonej w 100 ml toluenu polimeryzuje się

w obecności 0,2 g  $\text{Be} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  w temperaturze 45°C.

Po 3 godzinach otrzymuje się polimer, który wyosabnia się sposobem opisanym w przykładzie I.

Otrzymuje się 14 g poli-2-winylopirydyny, która ma wygląd krystaliczny w badaniach za pomocą promieni X. Ta krystaliczność jest jednakże niższa od krystaliczności polimerów otrzymanych za pomocą  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Br}$ . Lepkość istotna polimeru oznaczona w N'-N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C wynosi 0,45.

Przykład XII. 5 g 2-winylopirydyny polimeryzuje się jak w poprzednich przykładach, lecz w obecności 0,4 g  $\text{Mg} [\text{N}(\text{CH}_3) (\text{C}_6\text{H}_5)] \text{Br}$ .

Otrzymany polimer w badaniach za pomocą promieni X ma wygląd wysoce krystaliczny i wykazuje lepkość istotną oznaczoną w N, N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C 0,6. Podczas badania spektrograficznego w podczerwieni, grupy metylofenoaminowe obserwuje się wyraźnie jako grupy końcowe.

Przykład XIII. Proces polimeryzacji prowadzi się jak w przykładzie V, lecz w obecności  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Cl}$  lub  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{I}$  zamiast  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Br}$ . W obydwóch przypadkach przemiana monomeru i krystaliczność są praktycznie takie same jak polimeru otrzymanego z  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Br}$ . Przeciwnie lepkości istotne otrzymuje się odpowiednio 0,17 i 0,26 dla polimerów otrzymanych z  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{I}$  i z  $\text{Mg} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \text{Cl}$ .

Przykład XIV. Prowadząc polimeryzację 2-winylopirydyny w analogiczny sposób do opisanego w przykładzie I, lecz stosując jako katalizator 0,3 g wodoru glinowo-litowego zamiast 1 g bromku fenylo-magnezowego otrzymuje się poli-2-winylopirydynę w postaci białego proszku.

Badania tego polimeru promieniami X wykazują raczej niską krystaliczność i odbicia rejestrowane licznikiem Geiger'a, analogicznie do poli-2-winylopirydyny otrzymanej w poprzednich przykładach, jak również fizyczne właściwości. Ilość otrzymanego polimeru (przed traktowaniem acetonem) odpowiada 100%-owej konwersji. Przez długotrwałe ogrzewanie do wrzenia w acetonie otrzymuje się osad w postaci proszku odpowiadający 83% całego wytworzonego polimeru. Ta frakcja nierozpuszczalna w acetonie, wykazuje krystaliczność podczas badań promieniami X.

Przykład XV. 10 g 2-winylopirydyny polimeryzuje się jak w przykładzie V w temperaturze 80°C w obecności 0,4 g  $\text{Al} [\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  rozpuszczonego w 140 ml bezwodnego toluenu. Po 6 godzinach produkt polimeryzacji traktuje się rozcieńczonym  $\text{HCl}$  i wytrąca się ponownie 20%-owym roztworem  $\text{KOH}$ . Otrzymany polimer jest całkowicie rozpuszczalny we wrzącym acetonie i w badaniach promieniami X wykazuje wysoką krystaliczność.

Przykład XVI. Postępując analogicznie jak w przykładzie V, lecz stosując jako katalizator 0,5 g  $\text{Li Al} [\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3 \text{H}$  otrzymuje się 8,7 g poli-2-winylopirydyny. Po traktowaniu analogicznie do opisanego w przykładzie V, otrzymuje się biały proszek nierozpuszczalny we wrzącym acetonie w ilości około 80% całości wytworzonego polimeru. Badania promieniami X tego polimeru wykazują jego wysoką krystaliczność. Posiada on właściwości analogiczne do krystalicznych poli-2-winylopirydyny, otrzymanych w poprzednich przykładach.

Przykład XVII. 0,6 g  $\text{Mg} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$  i 120 ml bezwodnego benzenu wprowadza się w atmosferze azotu do 500 ml-owej kolby szklanej, zaopatrzonej w mieszało i wkraplacz. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 70°C, po czym powoli dodaje się do niej roztwór 15 g świeżo przedestylowanej 4-winylopirydyny w 100 ml benzenu. Po upływie pół godziny, gdy dodawanie monomeru zostaje zakończone, mieszaninę miesza się w temperaturze 70°C w ciągu dalszych dwóch godzin. Cały produkt polimeryzacji wlewa się do roztworu zawierającego 60 ml 36%-owego  $\text{HCl}$  (10 n roztwór) w 300 ml wody i miesza się do całkowitego rozpuszczenia polimeru. Górną warstwę, benzenową oddziela się za pomocą rozdzielacza, podczas gdy warstwę wodną dodaje się wolno w trakcie energicznego mieszania do roztworu amoniakalnego chlorku amonowego. Kłaczkowaty polimer oddziela się po odstaniu przez krótki okres czasu. Odsąca się go i odwadnia przez traktowanie chloroformem i następnie usunięcie azeotropowej mieszaniny wody i chloroformu.

Polimer wytrąca się z roztworu chloroformowego n-heptanem, odsąca i suszy. Otrzymuje się 13 g spolimeryzowanego produktu w postaci proszku nierozpuszczalnego we wrzącym benzenie. Próbkę utrzymywana w ciągu 1 godziny w temperaturze 170°C w atmosferze azotu, po czym powoli oziębiona, wykazuje w badaniach promieniami X słabą krystalicz-

ność. Polimer, który zaczyna mięknąć w temperaturze 195–200°C, posiada lepkość istotną oznaczoną w N,N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C około 0,45.

**Przykład XVIII.** 0,3 g  $Be(C_2H_5)_2$  rozpuszczone w 100 ml bezwodnego toluenu wprowadza się w atmosferze azotu do szklanej kolby na 300 ml zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz.

Po rozpoczęciu mieszania mieszaninę ogrzewa się do temperatury 93°C i dodaje kroplami roztwór 10 g świeżo przedestylowanej 4-winylopirydyny w 80 ml toluenu. Po około 30 minutach dodawanie monomeru jest zakończone, mieszanie kontynuuje się w ciągu dalszych 2 godzin w temperaturze 93°C.

Następnie polimer wyosabnia się i oczyszcza jak w przykładzie XVII. Otrzymuje się 9,2 g białego w postaci proszku polimeru, nierozpuszczalnego w benzenie lub innych węglowodorach aromatycznych w przeciwieństwie do krystalicznego polimeru 2-winylopirydyny.

Próbkę tego polimeru utrzymuje się w temperaturze 170°C w ciągu 2 godzin, po czym powoli oziębia się. Badania promieniami X przeprowadzone na produkcie w postaci proszku, za pomocą licznika Geigera wykazują słabą krystaliczność tego produktu. Próbką polimeru ogrzewana do temperatury 190–200°C w ciągu kilku godzin w atmosferze azotu nie staje się żółtą. Lepkość istotna, mierzona w N,N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C wynosi 0,76.

**Przykład XIX.** Stosując urządzenie podobne do opisanego w przykładzie I wprowadza się w atmosferze azotu 0,25 g  $Mg[N(C_2H_5)_2]Br$  w 35 ml bezwodnego toluenu, a następnie powoli, mieszając przy tym roztwór, 10 g 5-etylo-2-winylopirydyny w 35 ml toluenu w temperaturze 25°C. Po 2 godzinach polimeryzacji polimer wyosabnia się jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 8,4 g białego w postaci proszku produktu o lepkości istotnej oznaczonej w N,N-dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C wynoszącej 0,15.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania winylopirydyn do liniowych polimerów małącząsteczkowych o przestrzennie regularnej budowie, znamienne tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym kationem jest metal z grupy I, II lub III układu

periodycznego, a anionem jest grupa alkilowa, arylowa wodorek, alkoamidowa, aryloamidowa, haloidek aryłu, haloidek alkoamidu, haloidek aryloamidu i mieszany haloidek alkoaryloamidowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się związek magnezowy, zawierający wiązania metalo-organiczne lub związek, w którym magnez połączony jest z grupami organicznymi przez atomy azotu.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się bromek fenylomagnezowy.
4. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się dwuetylo-magnez.
5. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się chlorek butylomagnezowy.
6. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się bromek dwuetyloamidomagnezowy.
7. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się chlorek dwuetyloamidomagnezowy.
8. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się jodek dwuetyloamidomagnezowy.
9. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się bromek fenylometyloamidomagnezowy.
10. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się dwuetyloberyl.
11. Sposób według zastrz. 10, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się dwumetyloamidoberyl.
12. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się wodorek litowo-glinowy.
13. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się dwumetyloamidoglin.
14. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że jako katalizator stosuje się związek o wzorze  $Li Al[N(C_2H_5)_2]_3$ .
15. Sposób według zastrz. 1–4, znamienne tym, że jako winylopirydynę stosuje się 2-winylopirydynę.
16. Sposób według zastrz. 1–4, znamienne tym, że jako winylopirydynę stosuje się 3-winylopirydynę.

17. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako winylopirydynę stosuje się 4-winylopirydynę.

18. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako winylopirydynę stosuje się winylopirydynę podstawioną w rdzeniu rodni-kiem alkilowym, zawierającym do 4 atomów węgla.

19. Sposób według zastrz. 18, znamienny tym, że jako winylopirydynę podstawioną w rdzeniu alkilem stosuje się 5-etylo-2-winylopirydynę.

Montecatini Società Generale  
per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

