

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53771

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27. VIII. 1965 (P 110 632)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 ~~39~~

MKP C 08 **f1**

UKD

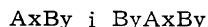
Twórca wynalazku: mgr inż. Henryk Pstrocki

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź
Polska

Sposób wytwarzania blokowych kopolimerów siarczku etylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych blokowych kopolimerów siarczku etylenu z monomerami winylowymi zawierającymi elektroujemne grupy przy węglu związanym podwójnym wiązaniem, jak np. ze styrenem, winylopirydyną, metakrylanem metylu, akrylonitrylem itp. Schematycznie można przedstawić otrzymane według wynalazku blokowe kopolimery przy pomocy następujących wzorów:



gdzie A_x jest polimerem monomeru winylowego zawierającego przy węglu związanym podwójnym wiązaniem elektroujemne grupy a B_y jest siarczkiem etylenu. X i y są dowolnymi odpowiednimi stopniami polimeryzacji, które mogą być w sposób kontrolowany zmieniane w bardzo szerokich granicach przez zastosowanie anionowej metody otrzymywania blokowych polimerów.

Metoda ta polega na wykorzystaniu zdolności tak zwanych „żyjących” polimerów do tworzenia blokowych polimerów w specjalnych warunkach zapewniających brak reakcji zakańczania. W takim przypadku reakcja wzrostu zachodzi aż do wyczerpania się monomeru, przez co uzyskuje się stopnie przemiany rzędu 100%. Reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnego polarnego eteru organicznego wobec metaloorganicznego katalizatora w atmosferze zabezpieczającej przed kontak-

2

tem z takimi związkami jak tlen, woda lub dwutlenek węgla.

Jako katalizatory metaloorganiczne stosuje się związki addycyjne metali alkalicznych jak sód, potas i lit z aromatycznymi lub z alifatycznymi węglowodorami jak naftalen, fenantren, dwufenyl, α -metylostyren. Jako rozpuszczalniki stosuje się czterowodorofuran, 1,4-dioksan, dwumetyloeter, dwumetyloeter glikolu etylenowego itp.

Według wynalazku, w celu otrzymania blokowych kopolimerów siarczku etylenu z monomerami winylowymi zawierającymi elektroujemne grupy przy węglu związanym podwójnym wiązaniem, należy wytworzyć najpierw tak zwany „żyjący” polimer odpowiedniego monomeru winylowego np. styrenu, winylopirydyny, metakrylanu metylu, akrylonitrylu itp.

Sposób wytwarzania „żyjącego” polimeru polega na polimeryzacji danego monomeru winylowego w odpowiednim polarnym rozpuszczalniku organicznym np. w czterowodorofuranie wobec katalizatora metaloorganicznego np. sodanaftalenu w temperaturze -80° do 40°C w atmosferze odlenionego i osuszonego azotu lub argonu. Czas polimeryzacji dla uzyskania stopnia przemiany rzędu 100% wynosi 15 do 30 minut. Do wytworzonego w ten sposób „żyjącego” polimeru winylowego dodaje się siarczek etylenu w temperaturze -80° do -50°C . Po zainicjowaniu kopolimeryzacji z siarczkiem etylenu w niskiej temperaturze,

reakcję wzrostu kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze pokojowej przez okres 10 do 60 minut.

Otrzymane kopolimery są ciałami stałymi i nie rozpuszczają się w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych takich jak: dwumetyloformamid, benzen, toluen, chloroform, trójchlo-roetylen itp.

Wprowadzenie polisiarczku etylenu w postaci bloku do polimerów winylowych powoduje wyraźną korzystną zmianę ich własności fizyko-chemicznych, jak na przykład znaczne podwyższenie temperatury mięknięcia, a tym samym rozszerza w znacznym stopniu możliwości stosowania polimerów winylowych w przemyśle tworzyw sztucznych i w przemyśle włókien syntetycznych.

Sposób wytwarzania blokowych kopolimerów siarczku etylenu z monomerami winylowymi ilustrują bliżej przykłady.

Przykład I. Do 100 ml czterowodorofuranu w temperaturze -78°C i w atmosferze odtlenionego i osuszonego azotu dodaje się 0,001 mola sodonaftalenu. Następnie wkrapla się 5 ml styrenu i prowadzi się polimeryzację styrenu przez 30 minut w temperaturze -78°C . Do otrzymanego w ten sposób „żyjącego” polistyrenu dodaje się 5 ml siarczku etylenu i przerywa się chłodzenie. Po osiągnięciu temperatury pokojowej, kopolimeryzację siarczku etylenu prowadzi się dalej przez 30 minut.

Otrzymuje się 9,3 g kopolimeru blokowego siarczku etylenu ze styrenem, nierozpuszczalnego w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Temperatura mięknięcia kopolimeru blokowego wynosi $205^{\circ}\text{--}206^{\circ}\text{C}$. Wydajność procesu wynosi 97,9%.

Przykład II. Do 100 ml czterowodorofuranu w temperaturze -78° i w atmosferze odtlenionego i osuszonego azotu dodaje się 0,006 mola sodonaftalenu. Następnie wkrapla się 10 ml 4-winylopirydyny i reakcję polimeryzacji prowadzi się przez 30 minut w temperaturze -78°C . Do otrzymanej w ten sposób „żyjącej” 4-winylopirydyny dodaje się 8 ml siarczku etylenu i przerywa chłodze-

nie. Po osiągnięciu temperatury pokojowej polimeryzację siarczku etylenu prowadzi się dalej przez 30 minut. Otrzymuje się 17,2 kopolimeru blokowego siarczku etylenu z 4-winylopirydyną, nierozpuszczalnego w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Temperatura mięknięcia otrzymanego kopolimeru blokowego wynosi $196^{\circ}\text{--}203^{\circ}\text{C}$ a wydajność procesu 96,6%.

Przykład III. Do 100 ml czterowodorofuranu w temperaturze -78°C i w atmosferze odtlenionego i osuszonego azotu dodaje się 0,001 mola sodonaftalenu. Następnie wkrapla się 5 ml metakrylanu metylu i reakcję polimeryzacji metakrylanu metylu prowadzi się przez 30 minut w temperaturze -78°C . Do wytworzonego w ten sposób „żyjącego” polimetakrylanu metylu dodaje się 5 ml siarczku etylenu i przerywa się chłodzenie. Po osiągnięciu temperatury pokojowej, polimeryzację siarczku etylenu prowadzi się dalej przez 30 minut. Otrzymuje się 9,15 g kopolimeru blokowego siarczku etylenu z metakrylanem metylu, nierozpuszczalnego w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Temperatura mięknięcia otrzymanego kopolimeru blokowego wynosi $204^{\circ}\text{--}206^{\circ}\text{C}$, a wydajność 93,25%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania blokowych kopolimerów siarczku etylenu, znamienny tym, że monomery winylowe zawierające elektroujemne grupy przy węglu związanym podwójnym wiązaniem poddaje się polimeryzacji w odpowiednim polarnym organicznym rozpuszczalniku, wobec katalizatora metaloorganicznego, w temperaturze -80°C do 40°C i w atmosferze odtlenionego i osuszonego azotu lub argonu, a następnie do tak otrzymanego polimeru dodaje się siarczek etylenu w temperaturze -80° do -50°C , przy czym po zainicjowaniu kopolimeryzacji siarczku etylenu z polimerem winylowym reakcję wzrostu polimeryzacji prowadzi się w temperaturze pokojowej w czasie 10–60 minut.