

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101650

Patent dodatkowy
do patentu _____

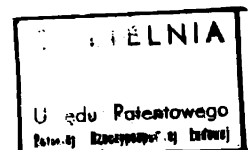
Zgłoszono: 04.03.77 (P. 196448)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl² C08F 220/20
C08F 246/00
C08J 9/20



Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Zbigniew Konarzewski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów porowatych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania usieciowanych polimerów porowatych w reakcji polimerizacji perełkowo-rozpuszczalnikowej lub blokowej związków sieciujących ze związkami zdolnymi do kopolimerizacji.

Porowate usieciowane polimery, stosowane zwłaszcza do analizy chromatograficznej wytwarza się w znany sposób przez reakcję kopolimerizacji związków jednowinylowych jak np. styren, metyloestyren, kwas akrylowy, kwas metakrylowy, winylonaftalen, akrylan fenylu, metakrylan etylu, winylotoluen ze związkami wielowinyłowymi takimi jak np. dwuwinylobenzen, dwuwinylnaftalen, dwuakrylan glikolu etylenowego, dwumetakrylany glikoli alkilenowych, trójakrylany trioli polialkilenowych, poliwinylonantraceny.

Reakcję przeprowadza się korzystnie w bloku, poddając reakcji kopolimerizacji związki winylowe ze związkami wielowinyłowymi, które spełniają rolę środka sieciującego w obecności rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników, a także w przypadku sorbentów do chromatografii ekstrakcyjnej w obecności środka ekstrakcyjnego, mieszaniny środków ekstrakcyjnych lub roztworu środka ekstrakcyjnego we wspólnym rozpuszczalniku. Ilość i rodzaj użytego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników w sposób decydujący wpływa na porowatość otrzymanego materiału. Otrzymany kopolimer – żel, jest następnie spęczniany i tłoczony przez sita w celu otrzymania materiału o odpowiedniej granulacji. Kopolimerizację można również przeprowadzać w emulsji, w wyniku czego otrzymuje się produkt w postaci perełek.

Obecnie stwierdzono, że polimery porowate w szerokim zakresie struktur przestrzennych i dużej odporności termicznej można uzyskać w reakcji kopolimerizacji wolnorodnikowej w środowisku czystych lub mieszaninie rozpuszczalników organicznych i wody oraz przy użyciu znanych czynników inicjujących reakcję polimerizacji wolnorodnikowej, stosując jako związki sieciujące, związki zawierające w cząsteczce co najmniej dwie reszty kwasu akrylowego lub metakrylowego związane z pierścieniem aromatycznym poprzez grupę $-\text{CH}_2-$ o wzorze ogólnym I, w którym Ar oznacza związek aromatyczny, R oznacza atom wodoru w pochodnych akrylowych lub grupę metylową w pochodnych metakrylowych, a n wynosi od 2 do 4. Korzystnie, stosując związki zawierające co najmniej dwie reszty metakryloiloksymetylowe lub akryloiloksymetylowe w reakcji z innymi monomerami zdolnymi do reakcji kopolimerizacji jak ze styrenem, metakrylanem metylu, akrylanem metylu, akrylonitrylem

lub pochodnymi związków aromatycznych o wzorze ogólnym I, w którym n wynosi 1 jak akryloiloksymetylo- lub metakryloiloksymetylobenzen, naftalen, dwufenyl, dwufenyloetan, tlenek dwufenylu. Stosowane w sposób według wynalazku wielofunkcyjne związki, uzyskuje się korzystnie w reakcji chlorometylowych pochodnych związków aromatycznych zawierających w cząsteczce jeden pierścień aromatyczny lub jego homologi, dwa izolowane pierścienie aromatyczne, zwłaszcza dwufenyl, eter fenyłowy, tioester fenyłowy, sulfon fenyłowy, tiantren, dwusulfotiantren, dwufenyloetan i dwufenyloetan, skondensowane pierścienie aromatyczne, zwłaszcza naftalen i jego homologi, antracen, fluoren i fenantren z solą sodową lub potasową kwasu akrylowego i/lub metakrylowego w rozpuszczalnikach elektronodonorowych.

Reakcję kopolimeryzacji wymienionych wielofunkcyjnych pochodnych ze związkami dwufunkcyjnymi przeprowadza się w rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników organicznych, takich jak toluen, etylobenzen, ksyleny, dwuetylobenzen, alkohol izoamylowy, n -dodekan i innych, przy użyciu jako inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej kwasu nadbenzoesowego, α, α' -azoisobutyronitryl i innych oraz polialkoholu winylowego jako stabilizatora.

Uzyskane sposobem według wynalazku kopolimery po zakończeniu reakcji, poddaje się filtrowaniu i procesowi wymywania, celem usunięcia nieprzereagowanych substratów reakcji i nieusieciowanego niskocząsteczkowego polimeru.

Otrzymany według wynalazku w reakcji polimeryzacji perełkowo-rozpuszczalnikowej polimer ma postać kulek o średnicy od 5 mikronów do 0,5 milimetra i powierzchni właściwej od 10 do 700 m²/g. Polimery te mogą znaleźć zastosowanie w analizie chromatograficznej jako wypełnienia.

Wynalazek objaśniają bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. W trójszyjnej kolbie o pojemności 1 litra, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, rozpuszczono 7 g polialkoholu winylowego w 350 ml wody i ogrzewano przez dwie godziny w temperaturze 80°C, po czym dodano świeżo przyrządzoną mieszaninę 10 g p -dwumetakryloiloksymetylobenzenu, 10 g metakryloiloksymetylobenzenu, 45 ml toluenu, 5 ml n -dodekanu i 0,3 g nadtlenku benzoilu. Ogrzewanie i mieszanie kontynuowano przez 24 godziny. Powstały polimer odsączono i przemyto kilkakrotnie gorącą wodą w ilości 500 ml, a następnie zimną wodą (100 ml) i poddano wymywaniu we wrzącym benzenie w ilości 5 razy po 100 ml, wrzącym metanolu wziętym w tej samej ilości, a następnie w benzenie, dwukrotnie po 100 ml. Otrzymany przemyty porowaty polimer suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C i ciśnieniu 5 mm Hg przez 1 godzinę, a następnie w temperaturze 200°C, przy ciśnieniu atmosferycznym przez 3 godziny. Tak wysuszony kopolimer przesiewano przez zestaw sit. Otrzymano trzy główne frakcje o wymiarach: I frakcja 0,1–0,15 mm, II frakcja 0,15–0,06 mm i III frakcja o wymiarach 0,06–0,088 i powierzchni właściwej 85 m²/g.

Przykład II. W aparaturze i sposobem jak w przykładzie I poddano reakcji kopolimeryzacji mieszaninę zawierającą 10 g izomerów 1,4- i 1,5-dwumetakryloiloksymetylonaftalenu, 10 g styrenu, 40 ml toluenu, 10 ml n -dodekanu oraz 0,3 g nadtlenku benzoilu. Otrzymano trzy główne frakcje o wymiarach: I frakcja 0,15–0,06 mm, II frakcja 0,06–0,088 mm i III frakcja poniżej 0,088 mm i powierzchni właściwej 75 m²/g.

Przykład III. W aparaturze i sposobem jak w przykładzie I, poddano reakcji kopolimeryzacji mieszaninę 14 g 1-metakryloiloksymetylonaftalenu, 6 g 1,4- i 1,5-dwumetakryloiloksymetylonaftalenu, 100 ml toluenu, 10 ml n -dodekanu oraz 0,3 g nadtlenku benzoilu. Otrzymano trzy główne frakcje o wymiarach: I frakcja 0,2–0,1 mm, II frakcja 0,1–0,15 mm, III frakcja 0,15–0,06 mm.

Zastrzeżenia patentowe

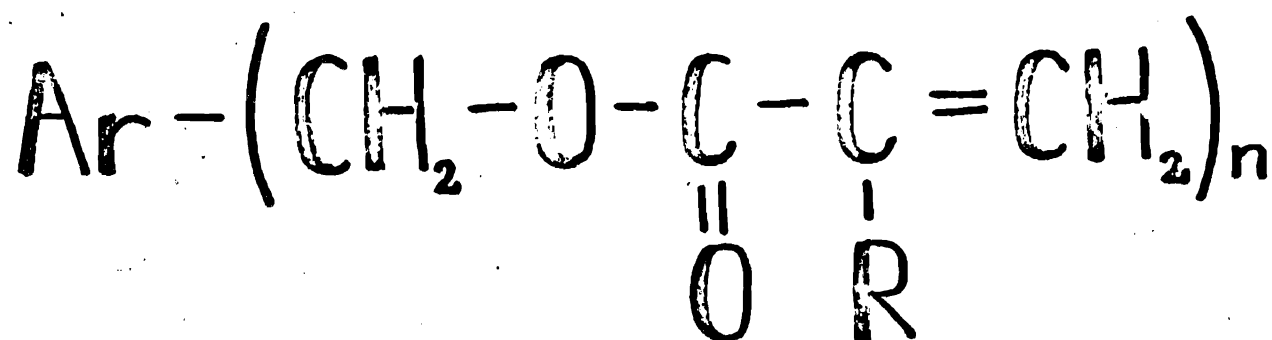
1. Sposób wytwarzania usieciowanych porowatych polimerów w reakcji polimeryzacji perełkowo-rozpuszczalnikowej lub blokowej związków sieciujących ze związkami zdolnymi do kopolimeryzacji, z n a m i e n n y t y m, że jako związki sieciujące stosuje się pochodne związków aromatycznych zawierających w cząsteczce co najmniej dwie grupy akrylowe lub metakrylowe związane z pierścieniem aromatycznym poprzez grupę $-CH_2-$ o wzorze ogólnym I, w którym Ar oznacza związek aromatyczny, R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a n wynosi od 2 do 4.

2. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związki o wzorze ogólnym I, w którym Ar oznacza jednopierścieniowe związki aromatyczne, zwłaszcza benzen i jego homologi.

3. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związki o wzorze ogólnym I, w którym Ar oznacza związki aromatyczne o pierścieniach skondensowanych, zwłaszcza naftalen, metylonaftaleny, antracen, fluoren, fenantren.

4. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związki o wzorze ogólnym I, w którym Ar oznacza związki aromatyczne o pierścieniach izolowanych, zwłaszcza dwufenyl, eter fenyłowy, tioeter fenyłowy, sulfon fenyłowy, tiantren, dwusulfotiantren, dwufenyloetan i dwufenyloetan.

5. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zdolne do kopolimeryzacji ze związkami sieciującymi, stosuje się zwłaszcza styren, kwas akrylowy lub metakrylowy, chlorek allilu, alkohol allilowy, akrylonitryl, metakrylan metylu i/lub związki o wzorze ogólnym I, w którym n wynosi 1.



Wzór nr 1.