



BIBLIOTEKA

Patent dodatkowy
do patentu

Urzędu Patentowego
Państwowej Rzeczypospolitej Ludowej

Kl. ~~39 b, 22/10~~

39 b⁵, 51/56

Zgłoszono: 25.I.1962 (P 98 136)

Pierwszeństwo: 30.I.1961 Włochy

MKP C 08 g 51/56

Opublikowano: 15.IX.1964

UKD

Twórca wynalazku: Nino Oddo

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób stabilizowania wysokocząsteczkowych stałych polimerów lub kopolimerów formaldehydowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania formaldehydowych polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym i ich pochodnych takich jak octany, i w ogóle każdego polimeru, zawierającego powtarzające się jednostki $-CH_2O-$ w łańcuchu.

Polioksymetyleny są termicznie nietrwałe, w temperaturach topnienia lub wyższych depolimeryzują z powrotem do monomeru. Rozkład prawdopodobnie zachodzi za pomocą trzech różnych mechanizmów;

- 1) depolimeryzacja, która zaczyna się od końcowych grup $-OH$ łańcucha z wydzieleniem formaldehydu;
- 2) zaatakowanie grup metylenowych polimeru przez tlen z uformowaniem się grup nadtlennowych z następnym rozerwaniem wiązań acetalowych łańcucha;
- 3) zaatakowanie acydolityczne wiązań $C - O - C$ łańcucha przez jony wodoru.

W celu zwiększenia termicznej trwałości polioksymetylenów i praktycznego ich wykorzystania, należy stabilizować końcowe grupy $-OH$ łańcucha przez zablokowanie mniej ruchliwymi grupami, np. przez estryfikację lub wprowadzenie grup acylowych. Jest to częściowo skuteczne wobec depolimeryzacji przez mechanizm 1) lecz nie wobec mechanizmu 2) lub 3).

Dla dalszego stabilizowania polioksymetylenów proponowano stosowanie różnych związków organicznych, takich jak hydrazyny, sulfonamidy, ami-

2

dy, aromatyczne aminy, fenole, mocznik, tiomocznik i ich podstawione pochodne.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeżeli polioksymetylen zmiesza się z elementarną siarką, zdecydowanie zwiększa się stabilność polimeru w wyższych temperaturach.

5 Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie wysokocząsteczkowego stałego, polimeru lub kopolimeru, zawierającego powtarzające się jednostki $-CH_2O-$ w łańcuchu polimerowym, stabilizowanego na ciepło przez dodanie siarki w ilości 0,01 — 5% wagowych w stosunku do polimeru lub kopolimeru.

10 Szczególnie przydatne polioksymetyleny otrzymane sposobem według wynalazku mają lepkość właściwą oznaczoną w dwumetyloformamidzie w temperaturze 150°C wyższą od 0,4 a stężenie siarki wynosi 0,5% wagowego w stosunku do polimeru.

20 Dodatek siarki do polimeru jest znacznie skuteczniejszy nawet w bardzo małym stężeniu, od dodatku dotychczas znanych substancji. Siarkę można wprowadzić do polimeru w każdy znany sposób umożliwiający jednolitą dyspersję sproszkowanej stałej substancji w polimerze. Proces można prowadzić w temperaturze pokojowej w mieszalniku do proszków, lub w temperaturze 25 wyższej od temperatury topnienia polimeru w młynie kulowym lub w wyciśnarce ślimakowej. Inne sposoby polegają na rozpuszczeniu siarki w odpowiednim rozpuszczalniku np. dwusiarczku węgla, 30

nasyceniu polimeru otrzymanym roztworem i wysuszeniu polimeru.

Mieszaniny polioksymetyleny z siarką otrzymane sposobem według wynalazku mogą zawierać również plastyfikatory, przeciwutleniacze i inne stabilizatory stosowane przeciw rozpadowi powodowanemu przez promienie U. V.

Stopień termicznego rozpadu polimerów stabilizowanych siarką oznaczano przez umieszczenie około 0,1 g produktu w piecu o temperaturze 200°C w obecności powietrza i mierzenie ubytku wagi próbki po 30 minutach i po 60 minutach. Wyniki tych badań wyraża się przez oznaczenie za pomocą K'_{200} straty w procentach wagowych po 30 minutach i przez K''_{200} odpowiedniej straty po 60 minutach.

Oznaczanie lepkości prowadzono w roztworach polimeru w dwumetyloformamidzie w stężeniu 0,5 g/100 ml w temperaturze 150°C w obecności dwufenyloaminy (1 g/100 ml). Wyniki tych oznaczeń wyraża się jako lepkość właściwą, określoną z następującego równania:

$$\text{Lepkość właściwa} = \frac{\text{lepkość względna}}{C}$$

w którym lepkość względna równa się stosunkowi lepkości roztworu do lepkości rozpuszczalnika; C = stężenie produktu rozpuszczonego w g/100 ml roztworu.

Dotychczas nie można wyjaśnić, na czym polega działanie ochronne siarki. Przypuszczalnie występują równocześnie różne mechanizmy rozkładu. Skłonność siarki do przechodzenia w postać utlenioną, mającą wyższą wartościowość, może chronić łańcuch polimeru od działania utleniającego tlenu atmosferycznego, a co się tyczy termicznego lub chemicznego rozerwania acetalowych wiązań polioksymetylenów, siarka może wiązać się z końcami łańcucha i zapobiegać depolimeryzacji. Zauważono, że dodatek siarki obniża zarówno ubytek wagi w wysokiej temperaturze jak i zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru podczas formowania. Redukowanie zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego ma podstawowe znaczenie, ponieważ w polimerze, w którym końce łańcucha są stabilizowane, rozerwanie łańcuchów w wysokiej temperaturze prowadzi do tworzenia się nowych słabych miejsc, z których rozpoczyna się bardzo szybko depolimeryzacja. Przez blokowanie tych odosobnionych miejsc rozerwania łańcucha unika się zarówno straty monomeru wskutek depolimeryzacji jak i zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego.

Poniżej podano niektóre dane dotyczące zmniejszenia ciężaru i lepkości właściwej po ogrzewaniu polioksymetylenów z wolnymi końcowymi grupami —OH (tablica 1) i końcowymi grupami —OH zestryfikowanymi bezwodnikiem octowym (tablica 2). W tablicach produkty stabilizowane siarką porównuje się z produktami stabilizowanymi innymi znanymi stabilizatorami.

Następujące przykłady, w których: BB oznacza 4,4'-butylideno-bis-(6-III-rzęd. butylo-3-metylo-fenol) a DFA = dwufenyloaminę, wyjaśniają wynalazek.

TABLICA 1

Dwuwodorotlenek polioksymetyleny — lepkość właściwa = 0,85

	Strata ciężaru w temperaturze 200°C		Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
	K'_{200} %	K''_{200} %	
polimer	84	92	0,15
polimer + BB (2%)	80	95	0,11
polimer + DFA (2%)	70	88	0,30
polimer + BB (2%) + S(0,5%)	50	60	0,50
polimer + DFA (2%) + S(0,5%)	30	49	0,55
polimer + S (0,5%)	38	60	0,50

TABLICA 2

Dwuocetan polioksymetyleny — lepkość właściwa = 0,80

	K'_{200} %	K''_{200} %	Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
polimer	54	90	0,12
polimer + DFA (0,5%)	4	10	0,45
polimer + BB (0,5%)	4	9	0,35
polimer + BB (0,5%) + S (0,5%)	2,6	3,6	0,60
polimer + DFA (0,5%) + S (0,5%)	2,8	3,5	0,65
polimer + S (0,5%)	2,3	3,5	0,66

Przykład I. Próbkę dwuwodorotlenku polioksymetyleny, wytworzonego przez polimeryzację bezwodnego formaldehydu w bezwodnym węglowodorze alifatycznym jako rozpuszczalniku, w znany sposób zmieszano dokładnie z 0,5% wagowym stałej siarki w stosunku do polimeru. Operację prowadzono przez zmieszanie w młynie kulowym w ciągu 30 minut. Lepkość właściwa polioksymetyleny przed i po mieszanii w młynie kulowym wynosiła 0,85. Następnie próbkę poddano, w sposób wyżej opisany, ogrzewaniu w temperaturze 200°C. Wyniki podaje tablica 3.

TABLICA 3

	K'_{200} %	K''_{200} %	Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
próbka	84	92	0,15
próbka + 0,5% S	38	60	0,5

Przykład II. Dwuwodorotlenek polioksymetyleny wytworzony jak w przykładzie I, acetylowano w obecności bezwodnika octowego i octanu sodowego. Otrzymany dwuocetan polioksymetyleny

traktowano roztworem koloidalnej siarki w dwusiarczku węgla w ilości 0,5% wagowego w stosunku do traktowanego polimeru. Następnie dwusiarczek węgla odparowano przez umieszczenie próbki w temperaturze 65°C w próżni na przeciąg 4 godzin.

Do innych próbek dwuoctanu polioksymetylenu dodano przeciwutleniacze, podane w tablicy 4.

Polimer sam ma lepkość właściwą 0,8. W tablicy 4 podano straty ciężaru różnie stabilizowanych próbek w temperaturze 200°C.

TABLICA 4

	K' ₂₀₀ %	K'' ₂₀₀ %	Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
próbka samego polimeru	54	90	0,12
próbka + 0,5% BB	4	9	0,35
próbka + 0,5% DFA	4	10	0,45
próbka + 0,5% S + 0,5% BB	2,6	3,6	0,60
próbka + 0,5% S + 0,5% DFA	2,8	3,5	0,65
próbka + 0,5% S	2,3	3,5	0,66

Przykład III. Dwuwodorotlenek polioksymetylenu, wytworzony jak w przykładzie I, acetylowano w rozpuszczalniku węglowodorowym w obecności bezwodnika octowego i octanu sodowego. Do otrzymanych próbek dwuoctanu polioksymetylenu dodano odpowiednio jak w przykładzie II: 2% BB; 2% DFA i 0,5% S. Lepkość właściwa samego polimeru wynosiła 1,0.

Wyniki pomiarów straty ciężaru i lepkości właściwej uzyskane po ogrzewaniu w temperaturze 200°C podaje tablica 5.

TABLICA 5

	K' ₂₀₀ %	K'' ₂₀₀ %	Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
próbka	60	79	0,11
próbka + 2% BB	6	9	0,45
próbka + 2% DFA	5	7,8	0,77
próbka + 0,5% S	1,8	2,7	0,80

Przykład IV. Dwuwodorotlenek polioksymetylenu wytworzony przez polimeryzację bezwodnego formaldehydu w bezwodnym aromatycznym węglowodorze (ksylenie) jako rozpuszczalniku acetylowano jak w przykładzie III. Otrzymany dwuoctan polioksymetylenu dodano do 0,5% wagowego stałej siarki w stosunku do polimeru i produkty te zmieszano za pomocą mieszadła.

Inną próbkę zmieszano odpowiednio z 2% BB i z 2% DFA. Lepkość właściwa polimeru wynosiła 1,5. Wyniki pomiarów straty ciężaru i lepkości właściwej uzyskane po ogrzewaniu w temperaturze 200°C podaje tablica 6.

TABLICA 6

	K' ₂₀₀ %	K'' ₂₀₀ %	Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
próbka + 2% BB	6,9	22	0,61
próbka + 2% DFA	6,0	18	0,96
próbka + 0,5% S + 2% BB	4,8	9,7	0,92
próbka + 0,5% S + 2% DFA	2,0	3,9	0,99
próbka + 0,5% S	3,1	3,9	0,99

Przykład V. Próbkę dwuwodorotlenku polioksymetylenu otrzymano przez polimeryzację formaldehydu w roztworze wodnym w obecności wstępnie utworzonego polimeru jako fazy stałej.

Synteza polegała na wprowadzeniu w zetknięcie w temperaturze 20°C wodnego roztworu o wartości pH = 10, zawierającego 10% wagowych formaldehydu i 40% mrówczanu sodowego, ze stałym polioksymetylenem, przy stosunku produktu stałego do cieczy około 1—2, na doprowadzaniu w sposób ciągły roztworu formaldehydu i mrówczanu sodowego, oraz utrzymywaniu stałego stężenia formaldehydu i mrówczanu sodowego w fazie ciekłej, na doprowadzeniu w sposób ciągły stężonego roztworu wodorotlenku sodowego oraz utrzymywaniu stałej wartości pH w fazie ciekłej, na usuwaniu w sposób ciągły części produktu stałego wraz z cieczą w stosunku odpowiadającym stosunkowi między ilościami substancji wprowadzanych. Otrzymany polioksymetylen suszono i acetylowano bezwodnikiem octowym w temperaturze 170°C przy stosunku polimeru do bezwodnika 1:10.

Acetylowany polioksymetylen mieszało z siarką w sposób opisany w przykładzie II.

Lepkość właściwa polimeru wynosiła 0,73. Wyniki uzyskane po ogrzewaniu w temperaturze 200°C podaje tablica 7.

Tablica 7

	K' ₂₀₀ %	K'' ₂₀₀ %	Lepkość właściwa po 30 minutach w temperaturze 200°C
acetylowany polimer acetylowany polimer + 0,5% S	79	99	0,20

Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizowania wysokocząsteczkowych stałych polimerów lub kopolimerów formaldehydowych, zawierających powtarzające się jednostki — CH₂O — w łańcuchu, znamienny tym, że polimer lub kopolimer miesza się ze stałą, sproszkowaną siarką lub nasycą się roztworem siarki w odpowiednim rozpuszczalniku takim jak dwusiarczek węgla i następnie rozpuszczalnik odparowuje, przy czym siarkę stosuje się w ilości 0,01—5% wagowych w stosunku do polimeru lub kopolimeru.

