

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54182

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.VII.1965 (P 110 119)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.X.1967

Kl. 39 ^{64,25/00}

MKP C 08 ^{1,25/00}

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Stanisław Penczek, dr inż. Jerzy Fejgin,
mgr inż. Wanda Sadowska, mgr inż. Maria To-
maszewicz

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kopolimerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia kopolimerów.

Znana jest metoda otrzymywania kopolimerów na
drodze kopolimeryzacji dwu lub więcej monome-
rów. Powstający w wyniku takiego procesu produkt
zawiera użyte komonomery w proporcji zależnej
od stosunku reaktywności komonomerów w okre-
ślonych warunkach kopolimeryzacji. Często obok
kopolimeru tworzy się homopolimer bardziej reak-
tywnego monomeru. Przy dużej różnicy reaktyw-
ności monomerów kopolimeryzacja nie przebiega
w ogóle, lecz powstają tylko odpowiednie homopo-
limery. Początkowo następuje bowiem polimery-
zacja bardziej reaktywnego monomeru aż do cał-
kowitego jego wyczerpania, a dopiero później roz-
poczyna się kolejno polimeryzacja mniej aktywnych
komonomerów. W ten sposób w znanych dotąd me-
todach kopolimeryzacji czynnikiem decydującym
o składzie kopolimeru, a więc i o jego własno-
ściach użytkowych, jest wzajemny stosunek reak-
tywności komonomerów. Utrudnia to, a często
uniemożliwia, kierowanie kopolimeryzacją i regu-
lowanie jej przebiegu w taki sposób, aby uzyskać
produkty o pożądanym ze względu na oczekiwa-
ne własności składzie.

W rezultacie poszukiwania nowych metod wy-
tworzenia kopolimerów okazało się, że kopolimery
niemożliwe do uzyskania innymi metodami lub zna-
ne kopolimery o ulepszonych własnościach z więk-
szą prawidłowością budowy otrzymuje się przez

2

zmieszanie odpowiednio dobranych homopolime-
rów w obecności katalizatorów. Zachodzi wspólna
chemiczna degradacja dwu lub więcej homopolime-
rów i przebiega równocześnie reakcja wzajemnej
wymiany merów (segmentów) makrocząsteczek tych
homopolimerów.

Według wynalazku sposób wytwarzania kopoli-
merów blokowych z heterołańcuchowych homopoli-
merów, zwłaszcza polieterów, poliacetali i polies-
trów polega na tym, że heterołańcuchowe homopo-
limery miesza się ze sobą w roztworze lub w za-
wiesinie w stosunku od 5 do 95 części wagowych
lub 95 do 5 części wagowych w obecności kataliza-
tora z grupy kwasów bezprotonowych, a szczególnie
BF₃, SnCl₄, PF₅, AlCl₃ i proces prowadzi się w wa-
runkach wykluczających dostęp wilgoci z powie-
trza.

Pod wpływem tych katalizatorów makrocząstecz-
ki użytych homopolimerów ulegają pękaniu, a po-
wstałe fragmenty łączą się ze sobą na kopolimery.
Jeżeli warunki degradacji są dobrane w taki spo-
sób, aby w jej wyniku tworzyły się większe frag-
menty użytych homopolimerów, wówczas powstają-
cy produkt o charakterze kopolimeru blokowego
ma makrocząsteczki zbudowane z kolejno po sobie
następujących większych segmentów użytych ho-
mopolimerów. Przy dalej posuniętej degradacji
wyjściowych homopolimerów otrzymuje się kopoli-
mer statystyczny; mery pochodzące z homopolime-
rów rozmieszczone są w sposób przypadkowy w

makrocząsteczce kopolimeru i nie powstają większe zgrupowania jednakowych merów.

Sposób według wynalazku pozwala na całkowite uniezależnienie składu kopolimeru od reaktywności komonomerów w kopolimeryzacji. Ponadto pozwala on na otrzymanie takich kopolimerów, których dotąd nie można było uzyskać w ogóle wskutek braku odpowiednich metod łączenia różnorodnych elementów strukturalnych; dotyczy to szczególnie przypadku, gdy jedne z tych elementów wchodzi w skład homopolimeru otrzymywanego przez polikondensację, a inne — w skład homopolimeru otrzymywanego metodą polimeryzacji.

Koniecznym warunkiem otrzymywania kopolimerów według wynalazku jest tworzenie się w procesie wspólnej degradacji fragmentów homopolimerów zdolnych do dalszej rekombinacji, to jest posiadających aktywny ośrodek. W przykładach, przytoczonych w celu dokładniejszego wyjaśnienia sposobu postępowania, stosuje się jako katalizator gazowy BF_3 oraz jako homopolimery — produkty zawierające atomy tlenu, zdolne do wytworzenia z tym katalizatorem wiązania typu donor — akceptor. Wynalazek nie ogranicza się jednak oczywiście tylko do tego wariantu. Użyte mogą być inne katalizatory kationowe oraz homopolimery o innych heteroatomach jak siarka, azot fosfor.

Przykład I. 1,2 części wagowych poliwęglanu (z bisfenolu A) rozpuszcza się w 45 częściach wagowych bezwodnego chlorku metylenu, do roztworu dodaje się 1,2 części wagowych poliacetalu, homopolimeru trioksanu, oraz wprowadza 0,03 części wagowe gazowego trójfluorku boru. Reakcję prowadzi się przy mieszaniu w ciągu 40 minut w temperaturze 38°C w atmosferze argonu. Mieszanina reakcyjna przybiera zabarwienie różowe, a nierozpuszczalny początkowo w środowisku reakcji poliacetal ulega niemal całkowitemu rozpuszczeniu. Proces zakańcza się wprowadzeniem roztworu 0,3 części wagowych trój-n-butyloaminy w 5 częściach wagowych chlorku metylenu. Nieprzereagowany poliacetal odsąca się (0,1 część wagową), a z przesączu wytrąca się produkt metanolem, uzyskując 1,3 części wagowe kopolimeru rozpuszczalnego w chlorku metylenu. Kopolimer oczyszcza się przez dwukrotne rozpuszczenie w chlorku metylenu i wytrącenie metanolem.

Oznaczona za pomocą derivatografu temperatura topnienia kopolimeru wynosi 190°C , zaś wyjściowego poliwęglanu 237°C . Lepkość zredukowana kopolimeru, badana w chloroformie w 25°C dla roztworu o stężeniu 0,5 g/100 ml wynosi 0,81, zaś lepkość zredukowana wyjściowego poliwęglanu 1,03.

Przykład II. 0,8 części wagowych poli(eteru 2,6-dwumetylofenylenowego) rozpuszcza się w 55 częściach wagowych bezwodnego benzenu, do roztworu dodaje się 0,9 części wagowych poliacetalu, homopolimeru trioksanu, i wprowadza się 0,03 części

ci wagowe gazowego trójfluorku boru. Proces prowadzi się w ciągu 75 minut przy mieszaniu w temperaturze 60°C w atmosferze argonu. Mieszanina reakcyjna wyraźnie gęstnieje i przybiera zabarwienie czerwono-brązowe. Po zakończeniu reakcji przez wprowadzenie 0,5 części wagowych trój-n-butyloaminy w 4 częściach wagowych benzenu i oddzieleniu nieprzereagowanego poliacetalu uzyskuje się 0,82 części wagowe kopolimeru.

Jak wykazała analiza IR w widmie kopolimeru pojawiły się nowe pasma 940 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} , których brak w widmie poli(eteru 2,6-dwumetylofenylenowego) a które są obecnie w widmie poliacetalu.

O utworzeniu kopolimeru świadczą też następujące wyniki analizy elementarnej:

Poli (eter 2,6-dwumetylofenylenowy)

teoretycznie	C — 80,0 %	H — 6,6 %
otrzymano	C — 80,1 %	H — 6,5 %
	C — 80,2 %	H — 6,5 %

Kopolimer

otrzymano	C — 76,5 %	H — 7,4 %
	C — 76,5 %	H — 7,4 %

teoretycznie

(dla kopolimeru 1:1)	C — 72,0 %	H — 6,7 %
----------------------	------------	-----------

Przykład III. 0,8 części wagowych poli(czterowodorofuranu) rozpuszcza się w 45 częściach wagowych bezwodnego benzenu, do roztworu dodaje się 0,9 części wagowych poliacetalu, homopolimeru trioksanu, i wprowadza 0,03 części wagowe trójfluorku boru. Po 90 minutach prowadzenia reakcji w temperaturze 70° w atmosferze argonu proces przerywa się przez dodanie 0,5 części wagowych trój-n-butyloaminy w 4 częściach wagowych benzenu. Odsąca się nieprzereagowany poliacetal, z przesączu odparowuje benzen, a uzyskany kopolimer w ilości 0,8 części wagowych oczyszcza od śladów trój-n-butyloaminy przez wielogodzinną ekstrakcję metanolem.

Wyniki badań za pomocą derivatografu wskazują, że temperatura topnienia kopolimeru jest o $11,5^\circ$ niższa od temperatury topnienia poli(czterowodorofuranu), odpowiednio 38°C i $49,5^\circ\text{C}$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych z heterołańcuchowych homopolimerów, zwłaszcza polieterów, poliacetali i poliestrów, **znamienny tym**, że heterołańcuchowe homopolimery miesza się ze sobą w roztworze lub w zawiesinie w stosunku od 5 do 95 części wagowych bądź od 95 do 5 części wagowych w obecności katalizatora z grupy kwasów bezprotonowych, a szczególnie BF_3 , SnCl_4 , PF_5 , AlCl_3 , i proces prowadzi się w temperaturze od -20°C do $+100^\circ\text{C}$ w warunkach wykluczających dostęp wilgoci z powietrza.