



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.II.1967 (P 119 119)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. V. 1972

Kl. 39b⁵, 17/00

MKP C08g 17/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Eligia Turska, Andrzej Dems

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania polimerów kondensacyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów kondensacyjnych o żądanym ciężarze cząsteczkowym i dużej jednorodności molekularnej z monomerów lub polimerów o niezablokowanych grupach końcowych.

W znanych sposobach wytwarzania polimerów kondensacyjnych ciężar cząsteczkowy produktu polikondensacji prowadzonej w roztworze lub stopionej masie przy równomolowym stosunku monomerów jest ograniczony przez stan równowagi. Produkt otrzymany w wyniku reakcji polikondensacji prowadzonej do osiągnięcia stanu równowagi posiada najbardziej prawdopodobny rozkład ciężarów cząsteczkowych i charakteryzuje się dużą niejednorodnością molekularną, zwłaszcza przy wyższych ciężarach cząsteczkowych.

Osiągnięty stan równowagi określa stopień postępu reakcji, a co za tym idzie liczbowo średni stopień polimeryzacji otrzymanego produktu. Wszystkie znane i stosowane w technologii sposoby przesuwania stanu równowagi reakcji polikondensacji w celu otrzymania produktu o odpowiednio wysokim ciężarze cząsteczkowym polegają na usuwaniu produktu ubocznego ze środowiska reakcji. Sposoby te wymagają prowadzenia reakcji w wysokiej temperaturze i wysokiej próżni lub stosowania środków wiążących powstający produkt uboczny.

Sposób prowadzenia procesu polikondensacji w roztworze, w którym powstający polimer wypada

2

z roztworu jest stosowany w praktyce przemysłowej i pracach laboratoryjnych. W znanych sposobach wzrost łańcucha makrocząsteczki następuje w wyniku reakcji pomiędzy monomerem znajdującym się w fazie ciekłej a wytrąconym, spęcznionym polimerem. Przy takim prowadzeniu procesu polikondensacji ciężar cząsteczkowy produktu jest uwarunkowany stopniem skłębienia i dostępnością grup końcowych wytrąconego polimeru i czasem przebywania powstających makrocząsteczek w roztworze. Uzyskiwane w takich warunkach produkty polikondensacji mają jednak stosunkowo wysoki stopień niejednorodności, a ponadto nie ma przy tym możliwości regulowania ciężarów cząsteczkowych produktu.

Wobec konieczności stosowania nietrwałych i wrażliwych na szereg parametrów zewnętrznych metastabilnych roztworów polimerów występują przy tym sposobie prowadzenia procesu trudności z uzyskaniem reproduktywnych wyników.

Niedogodności te usuwa sposób według wynalazku, w którym wzrost łańcucha makrocząsteczki następuje w wyniku reakcji przebiegającej wyłącznie w fazie ciekłej pomiędzy powstałymi poprzednio makrocząsteczkami. Dobór odpowiednich warunków prowadzenia procesu pozwala na uzyskiwanie produktów o założonej z góry wartości ciężarów cząsteczkowych, a stopień jednorodności produktu jest o wiele większy i również określony stworzonymi warunkami prowadzenia procesu.

Ponieważ rozpuszczalność makrocząstek jest funkcją długości łańcucha, można dobrać takie warunki prowadzenia reakcji polikondensacji (temperaturę, stężenie, rozpuszczalnik itp.), aby rozpuszczalne były tylko makrocząsteczki o stopniu polimeryzacji P mniejszym od dowolnie obranego stopnia polimeryzacji P_k . Obrana wartość P_k zależy od końcowego przeznaczenia produktu polikondensacji i wynosi przykładowo dla poliwęglanów: $P_k = 100$ dla polimeru przeznaczonego na wtrysk i $P_k = 220$ dla polimeru przeznaczonego na folię.

W miarę postępu reakcji powstające w jej wyniku makrocząsteczki o stopniu polimeryzacji P większym od P_k będą ulegały wytrąceniu. Wytrącenie każdej takiej makrocząsteczki powoduje usunięcie ze środowiska reakcyjnego dwu grup reaktywnych oraz liczby $(P-1)$ wiązań powstałych w wyniku reakcji polikondensacji. Z uwagi na to, że $(P-1)$ jest znacznie większe od dwóch, wytrącenie makrocząstek o stopniu polimeryzacji P większym od P_k spowoduje naruszenie równowagi w fazie ciekłej. Od tego momentu układ składa się z dwu faz — fazy stałej zawierającej wytrącone makrocząsteczki i fazy ciekłej będącej roztworem polimeru.

W fazie stałej reakcja nie zachodzi, natomiast naruszenie równowagi w fazie ciekłej powoduje dalszy przebieg reakcji w pożądanym kierunku. Ponieważ w momencie naruszenia równowagi w fazie ciekłej monomeru już nie ma lub jest w ilościach dających się zaniedbać, dalsza reakcja zachodzi między obecnymi w roztworze makrocząsteczkami. Spowoduje to znowu powstanie pewnej ilości makrocząstek o stopniu polimeryzacji P większym od P_k , które ulegną wytrąceniu. Maksymalny stopień polimeryzacji nowopowstałych makrocząstek wynosi przy tym $2P_k$.

Sumaryczna masa polimeru zawartego w fazie ciekłej i stałej nie ulega zmianie; zmniejsza się natomiast udział wagowy polimeru o niższym ciężarze cząsteczkowym i najbardziej prawdopodobnym rozkładzie, który znajduje się w fazie ciekłej, zwiększa się natomiast udział wagowy fazy wytrąconej, zawierającej polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym i rozkładzie ciężarów cząsteczkowych zbliżonym do rozkładu Gaussa, przy czym przedział ciężarów cząsteczkowych jest określany założoną wartością P_k . Ciężar cząsteczkowy produktu otrzymanego sumarycznie z obydwu faz będzie również określony przez przyjętą wartość P_k . Krzywa różniczkowa rozkładu ciężarów cząsteczkowych dla polimeru otrzymanego opisanym sposobem sumarycznie z obydwu faz posiada wyraźne maksimum w zakresie od P_k do $2P_k$.

Wytrącenie makrocząstek o stopniu polimeryzacji P większym od obranego stopnia polimeryzacji P_k osiąga się przez dodanie odpowiedniej ilości nierozpuszczalnika po osiągnięciu stanu równowagi reakcji polikondensacji lub przez podwyższenie stężenia roztworu przez częściowe odparowanie rozpuszczalnika po osiągnięciu stanu równowagi reakcji polikondensacji.

Sposób według wynalazku stosuje się we wszystkich przypadkach reakcji polikondensacji prowadzonej w roztworze, jak również w wypadku prze-

robu polimerów kondensacyjnych posiadających nie zablokowane grupy reaktywne.

Zastosowanie sposobu według wynalazku wymaga określenia wstępnie warunków jakie należy stworzyć w układzie reakcyjnym, aby osiągnąć wytrącenie się makrocząstek o stopniu polimeryzacji P większych od obranego stopnia polimeryzacji P_k . Dla każdego stosowanego układu określa się zależność pomiędzy wartością P_k i ułamkiem objętościowym dodanego nierozpuszczalnika lub pomiędzy wartością P_k i ułamkiem objętościowym oddestylowanego rozpuszczalnika. W tym celu przeprowadza się serię polikondensacji do osiągnięcia stanu równowagi i oznacza się znanym sposobem stopień postępu reakcji odpowiadający osiągniętemu stanowi równowagi, przy czym warunki reakcji polikondensacji są identyczne jak przy syntezie polimerów kondensacyjnych w sposobie według wynalazku.

Po osiągnięciu stanu równowagi reakcji blokuje się grupy funkcyjne otrzymanego polimeru w znany sposób, na przykład przez dodanie do środowiska reakcji związków jednofunkcyjnych. Ciężar cząsteczkowy polimeru jak i charakter funkcji rozkładu ciężarów cząsteczkowych polimeru znajdującego się w roztworze odpowiada osiągniętemu stanowi równowagi. Do tak otrzymanych roztworów wprowadza się wstępnie określone ilości nierozpuszczalnika lub oddestylowuje się określone ilości rozpuszczalnika.

Najwyższe frakcje o stopniach polimeryzacji P większych i równych od P_k ulegają wytrąceniu. Po ustaleniu się stanu równowagi międzyfazowej oznacza się ułamek wagowy wytrąconego polimeru. Ponieważ polimer otrzymany w stanie równowagi ma funkcję rozkładu ciężarów cząsteczkowych określony równaniem Flory'ego:

$$Wp = P p^{P-1} (1-p)^2$$

gdzie:

W_p — oznacza udział wagowy makrocząstek o stopniu polimeryzacji P ,

p — oznacza stopień reakcji.

Udział wagowy W makrocząstek o stopniu polimeryzacji $P \geq P_k$ określa się następującą zależnością:

$$W = p^{P_k-1} \left[P_k (1-p) + p \right]$$

Z równania tego, znając wartość W , oblicza się wartość P_k odpowiadającą ułamkowi objętościowemu γ dodanego nierozpuszczalnika lub ułamkowi γ' oddestylowanego rozpuszczalnika.

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń wykreśla się zależności pomiędzy wartością P_k i ułamkiem objętościowym γ dodanego nierozpuszczalnika lub pomiędzy P_k i ułamkiem objętościowym γ' oddestylowanego rozpuszczalnika. Po ustaleniu powyższych zależności dla otrzymanego polimeru według wynalazku przygotowuje się, w złym rozpuszczalniku, roztwór polimeru kondensacyjnego o niezablokowanych grupach końcowych, przez prowadzenie polikondensacji z monomerów do osiągnięcia stanu równowagi. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się nierozpuszczalnik w takiej ilości, aby wy-

trąceniu uległy frakcje o stopniu polikondensacji P_k większym od założonego stopnia polimeryzacji P_k , lub oddestylowuje się rozpuszczalnik w takiej ilości, aby wytrąceniu uległy makrocząsteczki o stopniu polimeryzacji P większym od P_k . Po wytrąceniu najwyższych frakcji proces prowadzi się dalej aż do wyczerpania substancji wyjściowych w roztworze. Pozostały polimer uzyskuje się z zawiesiny znanyymi sposobami, na przykład przez filtrowanie.

Przez przeprowadzenie szeregu syntez według wynalazku dla różnych wartości P_k otrzymuje się zależność między wartością P_k a viskozymetrycznie średnim ciężarem cząsteczkowym $\bar{M}_v$ produktu uzyskanego sumarycznie z obydwu faz.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na dodaniu nierozpuszczalnika do mieszaniny reakcyjnej przed osiągnięciem stanu równowagi lub prowadzeniu reakcji polikondensacji w mieszaninie rozpuszczalnik — nierozpuszczalnik o tak dobranym składzie, aby w stosowanym rozpuszczalniku mieszanym rozpuszczalne były tylko makrocząsteczki o stopniu polimeryzacji niższym od obranej wartości P_k . W tych warunkach wytrącenie się polimeru następuje przed osiągnięciem stanu równowagi, zaś proces przebiega analogicznie jak poprzednio do chwili wyczerpania substancji wyjściowych w roztworze.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej objaśniony w niżej podanych przykładach, nie ograniczających jego zakresu oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres zależności P_k od ułamka objętościowego dodanego nierozpuszczalnika γ , fig. 2 — P_k od ułamka objętościowego oddestylowanego rozpuszczalnika γ' , a fig. 3 — zależność ciężaru cząsteczkowego $\bar{M}_v$ od P_k .

Przykład I. Oznaczenie zależności ułamka objętościowego dodanego nierozpuszczalnika γ od P_k .

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego, zawierającej jako rozpuszczalnik 100 ml α -chloronaftalenu umieszczono po 0,05 mola dianu i jego bischloromrówczanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 220°C. Po czasie 7 godzin w reakcji ustalił się stan równowagi. Stopień postępu reakcji odpowiadający stanowi równowagi wynosił $p = 0,9844$. Do środowiska reakcji wprowadzono następnie 10 ml trójmetylochlorosilanu celem zablokowania reaktywnych grup hydroksylowych. Zawartość kolby ogrzewano jeszcze przez 2 godziny a następnie dodano 9,3 ml n-tetradekanu.

Po dodaniu nierozpuszczalnika zawartość kolby mieszano przez 5 godzin i następnie oznaczono ułamek wagowy wytrąconej frakcji polimeru, który wynosił 0,07321. Obliczona wartość P_k była równa 316. W analogicznych warunkach przeprowadzono jeszcze cztery syntezy dodając do środowiska reakcji, po ustaleniu się stanu równowagi, kolejno: 9,9 ml, 10,5 ml, 11,1 ml i 17,7 ml n-tetradekanu.

Wyniki oznaczeń umieszczono w tablicy I i na ich podstawie sporządzono wykres, przedstawiony na fig 1, na którego osi odciętej odłożono wartość ułamka objętościowego γ dodanego nierozpuszczalnika, a na osi rzędnej — P_k .

Tablica I

Objętość α -chloronaftalenu ml	Objętość n-tetradekanu ml	Ułamek objętościowy nierozpuszczalnika γ	Ułamek wagowy wytrąconej frakcji polimeru W	P_k
100	9,3	0,085	0,07321	316
100	9,9	0,090	0,19327	193
100	10,5	0,095	0,34325	116
100	11,1	0,100	0,63251	78
100	17,7	0,150	0,79841	47

Przykład II. Oznaczenie zależności ułamka objętościowego oddestylowanego rozpuszczalnika γ' od P_k .

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego umieszczono 100 ml rozpuszczalnika α -chloronaftalenu i po 0,2 mola dianu i chlorku kwasu izoftalowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 220°C. Po czasie 10 godzin w reakcji ustalił się stan równowagi. Stopień postępu reakcji odpowiadający stanowi równowagi wynosił $p = 0,9712$. Do środowiska reakcji wprowadzono następnie 15 ml trójmetylochlorosilanu celem zablokowania reaktywnych grup hydroksylowych. Zawartość kolby ogrzewano jeszcze przez 2 godziny a następnie oddestylowano 3 ml rozpuszczalnika. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika zawartość kolby mieszano przez 5 godzin i następnie oznaczono ułamek wagowy wytrąconej frakcji polimeru, który wynosił 0,002050. Obliczona wartość P_k była równa 285.

W analogicznych warunkach przeprowadzono jeszcze cztery syntezy, oddestylowując po ustaleniu się stanu równowagi kolejno: 4 ml, 5 ml, 6 ml i 7 ml rozpuszczalnika.

Wyniki oznaczeń umieszczono w tablicy II i na ich podstawie sporządzono wykres, przedstawiony na fig. 2, na którego osi odciętej odłożono wartość ułamka objętościowego γ' oddestylowanego rozpuszczalnika, a na osi rzędnej — P_k .

Tablica II

Objętość α -chloronaftalenu ml	Objętość oddestylowanego α -chloronaftalenu ml	Ułamek objętościowy oddestylowanego rozpuszczalnika γ'	Ułamek wagowy wytrąconej frakcji polimeru W	P_k
100	3	0,03	0,002050	285
100	4	0,04	0,006840	237
100	5	0,05	0,014723	206
100	6	0,06	0,027610	180
100	7	0,07	0,041953	162

Przykład III. Oznaczenie zależności wiskozymetrycznej średniego ciężaru cząsteczkowego produktu $\bar{M}_v$ od P_k .

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego umieszczono 100 ml α -chloronaftalenu i po 0,05 mola dianu i jego bischloromrówczanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 220°C. Po ustaleniu się stanu równowagi dodano 9,4 ml n-tetradekanu i proces prowadzono jeszcze przez 22 godziny. Dodana ilość n-tetradekanu odpowiada wartości $P_k = 214$. Następnie oznaczono wiskozymetrycznie średni ciężar cząsteczkowy produktu otrzymanego z obydwu faz, który wynosił 59100.

W analogicznych warunkach przeprowadzono jeszcze trzy syntezę dodając po ustaleniu się stanu równowagi 9,9 ml, 10,5 ml i 11,1 ml n-tetradekanu, co odpowiada wartościom P_k wynoszącym odpowiednio 193, 116 i 78. Uzyskane wyniki zestawione są w tabelicy III i na ich podstawie sporządzono wykres, przedstawiony na fig. 3, na którego osi odciętej odłożono wartości P_k , a na osi rzędnej — wiskozymetrycznie średni ciężar cząsteczkowy produktu $\bar{M}_v$.

Tablica III

P_k	Wiskozymetrycznie średni ciężar cząsteczkowy produktu końcowego
214	59100
193	57200
116	37100
78	23400

Przykład IV. Przeprowadzono syntezę z dodatkiem nierozpuszczalnika dla wartości $P_k = 103$ oznaczonej w przykładzie III, dla której odczytano wartość ułamka objętościowego nierozpuszczalnika $\gamma = 0,096$ oznaczonego w przykładzie I.

W kolbie reakcyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego umieszczono 100 ml α -chloronaftalenu i po 0,05 mola dianu i jego bischloromrówczanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 220°C. Po osiągnięciu stanu równowagi dodano 10,65 ml n-tetradekanu i proces prowadzono jeszcze przez 22 godziny. Uzyskano produkt o wiskozymetrycznie średnim ciężarze cząsteczkowym $\bar{M}_v = 31000$, na różniczkowej krzywej rozkładu ciężarów cząsteczkowych występowało maksimum w zakresie od P_k do $2P_k$.

W doświadczeniu prowadzonym w analogicznych warunkach, bez naruszania stanu równowagi uzyskano po tym samym czasie prowadzenia reakcji produkt o wiskozymetrycznie średnim ciężarze cząsteczkowym $\bar{M}_v = 19800$ i rozkładzie najbardziej prawdopodobnym.

Przykład V. Przeprowadzono syntezę z odparowaniem rozpuszczalnika dla wartości $P_k = 206$ oznaczonej w przykładzie III, dla której odczytano wartość ułamka objętościowego rozpuszczalnika $= 0,0588$ oznaczonego w przykładzie II.

W kolbie reakcyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego umieszczono 100 ml rozpuszczalnika α -chloronaftalenu i po 0,2 mola dianu i chlorku kwasu izoftalowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 220°C. Po czasie 10 godzin prowadzenia reakcji ustalił się stan równowagi a wiskozymetrycznie średni ciężar cząsteczkowy produktu wynosił $\bar{M}_v = 20400$ i nie ulegał zmianie mimo przedłużenia czasu trwania reakcji do 34 godzin.

W równoległym doświadczeniu prowadzonym w analogicznych warunkach po czasie 12 godzin oddestylowano 5 ml rozpuszczalnika, co odpowiada wartości $P_k = 206$. Nastąpiło naruszenie stanu równowagi i dalszy bieg reakcji. Produkt uzyskany po czasie 34 godzin miał wiskozymetrycznie średni ciężar cząsteczkowy $\bar{M}_v = 86500$ a różniczkowa krzywa rozkładu ciężarów cząsteczkowych posiadała maksimum w granicach od P_k do $2P_k$.

Przykład VI. W kolbie reakcyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego, zawierającej jako rozpuszczalnik 100 ml nitrobenzenu umieszczono 0,025 mola 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propanu czyli dianu i 0,025 mola jego bischloromrówczanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C. Po 10 godzinach, w reakcji ustalił się stan równowagi odpowiadający produktowi o wiskozymetrycznie średnim ciężarze cząsteczkowym $\bar{M}_v = 10500$. Osiągnięty stan równowagi nie uległ zmianie mimo przedłużenia czasu prowadzenia reakcji do 35 godzin. Otrzymano produkt o stosunku wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego do liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,18$.

Równolegle prowadzono doświadczenie w analogicznych warunkach, z tym, że jako rozpuszczalnik zastosowano 100 ml mieszaniny nitrobenzenu i dekaliny (nierozpuszczalnik polimeru), w której ułamek objętościowy dekaliny był równy 0,643. Przy takim składzie mieszaniny wartość $P_k = 102$. Po 35 godzinach otrzymano produkt o wiskozymetrycznie średnim ciężarze cząsteczkowym $\bar{M}_v = 33100$ i stosunku wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego do liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,26$. Krzywa różniczkowa rozkładu ciężarów cząsteczkowych posiadała maksimum w zakresie od P_k do $2P_k$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów kondensacyjnych o dużym ciężarze cząsteczkowym i dużej jednorodności molekularnej z monomerów lub polimerów o niezablokowanych grupach końcowych, **znamienny tym**, że w procesie polikondensacji prowadzonej w rozpuszczalniku, po ustaleniu się stanu równowagi, wytrąca się polimer przez dodanie nierozpuszczalnika, bądź przez takie odparowanie rozpuszczalnika, przy czym ilość dodanego nierozpuszczalnika jest taka, że wytrąceniu ulegają tylko

frakcje o stopniu polimeryzacji P większych od założonego dla danego produktu stopnia polimeryzacji P_k i proces prowadzi się do całkowitego wyczerpania substancji wyjściowych.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że nierozpuszczalnik dodaje się do roztworu monomerów w złym rozpuszczalniku przed osiągnięciem stanu równowagi.

ERRATA

W łamie 8, wiersz 65 od dołu **jest:**
czalnika jest taka, że wytrąceniu ulegają tylko

powinno być
czalnika lub odparowanego rozpuszczalnika jest taka, że wytrąceniu ulegają tylko

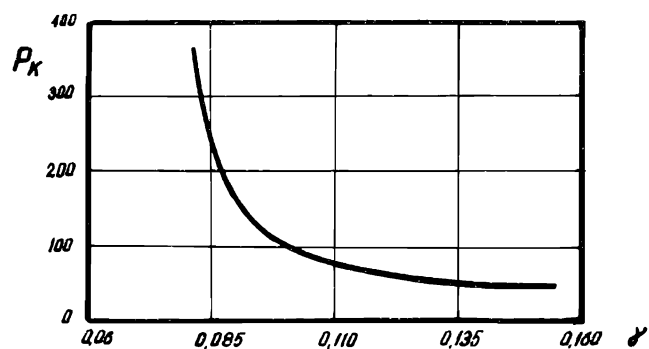


fig. 1

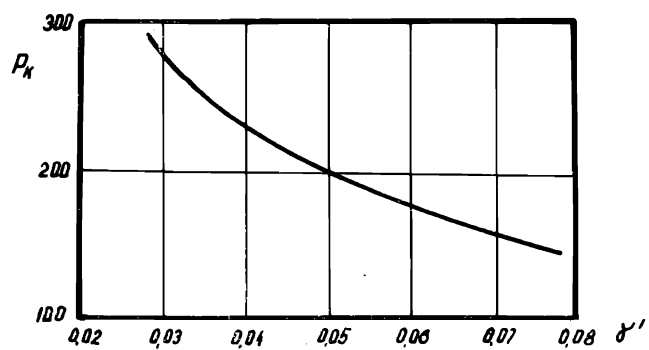


fig. 2

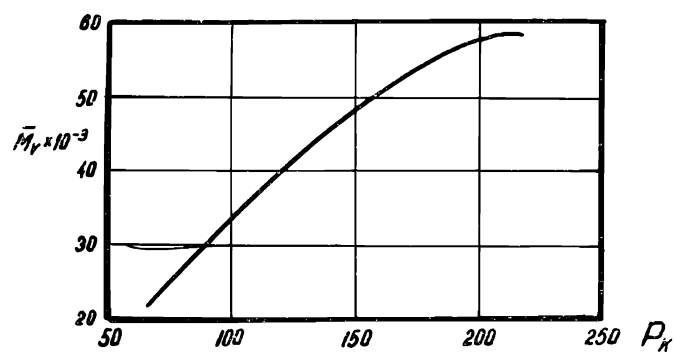


fig. 3