



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263788

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 65/48  
C 08 J 7/14

(22) Přihlášeno 05 10 87

(21) PV 7153-87.R

(40) Zveřejněno 16 09 88

(45) Vydáno 14 08 89

(75)

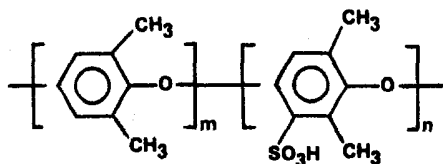
Autor vynálezu

SCHAUER JAN ing. CSc., PRAHA, DAVÍDEK BRONISLAV ing., RÁBY

(54) Způsob sulfonace poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu)

Předmětem řešení je způsob sulfonace poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) vyznačený tím, že práškový poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid) se míchá v přebytku koncentrované kyseliny sírové obsahující malé množství rozpouštědla nebo botnacího činidla pro poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid), které s kyselinou sírovou nereaguje. Po ukončení míchání se práškový polymer dofiltruje od reakční směsi, promyje vodou a usuší. Změnou koncentrace kyseliny sírové, množstvím přidaného rozpouštědla nebo botnacího činidla, teplotou reakce a dobou míchání lze regulovat dosažený stupeň sulfonace poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu), resp. obsah síry v polymeru. Popsaným způsobem lze technologicky snadno připravit homogenně sulfonovaný poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid), u něhož 1 až 10 % polymerních jednotek obsahují sulfo skupinu.

Vynález se týká způsobu sulfonace poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu), kterým se získá polymer, u něhož přibližně 1 až 10 % polymerních jednotek obsahují sulfoskupinu. Tento polymer má tuto strukturu:



kde m:n = 99:1 až 90:10

Nesulfonovaný poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid) (zkratka PPO) je polymer s řadou vynikajících vlastností: má velkou mechanickou pevnost, mechanické vlastnosti se prakticky nemění za vyšších teplot, je stabilní v širokém rozsahu pH a odolný vůči řadě organických rozpouštědel (Encyclopedia of Polymer Science and Technol. 10, str. 92 až 111, Interscience Publ. 1969). Sulfonací do nízkého stupně se tyto jeho vlastnosti prakticky nemění, polymer se však stane hydrofilnější a záporně nabitě sulfoskupiny navázané na jeho řetězci změní jeho sorpční vlastnosti vůči některým látkám. Takový polymer je pak vhodný např. k přípravě ultrafiltračních membrán, dutých vláken apod.

PPO lze sulfonovat pomocí chlorsulfonové kyseliny v chloroformu (C. W. Plummer et al., OSW Report No. 551, US. Gov. Print. Office, Washington, D. C. 1970). Sulfonace tímto způsobem probíhá velmi rychle a lze tímto způsobem připravit sulfonový PPO, u něhož přibližně 30 % a více polymerních jednotek obsahují sulfoskupinu. Pro přípravu sulfonovaného PPO s nižším obsahem sulfoskupin je tato metoda však nevýhodná, neboť vyžaduje pracnou separaci produktu z chloroformového roztoku a navíc chlorsulfonová kyselina je relativně drahé činidlo.

Je popsána sulfonace PPO v heterogenní fázi pomocí koncentrované kyseliny sírové (J. Schauer et al., J. Membr. Sci. 29, 169 až 175, 1986): práškovitý PPO se míchá v přebytku koncentrované kyseliny sírové a po určité době se polymer odfiltruje, promyje vodou a usuší. Takto lze výrobně jednoduchým způsobem připravit PPO sulfonovaný do nižšího stupně (až 10 % polymerních jednotek obsahuje sulfoskupinu). Nevýhodou tohoto postupu je nemožnost připravit homogenně sulfonovaný polymer, pokud částice PPO mají nevyhovující (malou) porositu.

Způsob sulfonace PPO spočívá podle vynálezu v tom, že práškový PPO se míchá za vyloučení vzdušné vlhkosti v přebytku koncentrované kyseliny sírové obsahující malé množství rozpouštědla nebo botnacího činidla pro PPO, které s kyselinou sírovou nereaguje. Po určité době se buď PPO odfiltruje ze směsi, promyje vodou a usuší nebo se nejprve reakční směs naředí ledovou vodou, pak se PPO odfiltruje, promyje vodou a usuší. Změnou koncentrace kyseliny sírové, množstvím přidaného rozpouštědla nebo botnacího činidla, teplotou reakce a dobou míchání lze regulovat dosažený stupeň sulfonace PPO.

Kyselina sírová se používá v koncentracích od 92 do 98,5 % nejlépe od 95 do 97 %. Čím je kyselina zředěnější, tím homogennější je produkt, avšak pro požadovaný stupeň sulfonace se reakční doba prodlužuje.

Rozpouštědlo nebo obtnací činidlo pro PPO se přidává ke kyselině sírové v množství 0,1 až 5 % objem. Vhodná jsou halogenovaná rozpouštědla, např. dichlorethan. Čím více tohoto činidla je přidáno ke kyselině sírové tím rychleji a rovnoměrněji probíhá sulfonace; při vysokých koncentracích činidla je však obtížná filtrace zbotnalého polymeru.

Míchání se provádí při teplotách 10 až 40 °C, nejlépe 20 až 35 °C. Vyšší teplota urychluje reakci, při teplotě 40 °C se však začíná projevovat nežádoucí degradace a síťování PPO.

Popsaným způsobem lze technologicky snadno připravit sulfonovaný PPO, u něhož 1 až 10 % polymerních jednotek obsahují sulfoskupinu.

Vynález je blíže popsán v příkladech provedení, aniž se na ně omezuje.

#### Příklad 1

100 g PPO (VÚMCH Brno, viskozitní číslo 105, specifický povrch  $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bylo mícháno 5 hodin při teplotě  $32,5 \text{ }^\circ\text{C}$  s 1 400 ml 96,6 % kyseliny sírové a 14 ml dichlorethanu. PPO byl potom odfiltrován od reakční směsi, promyt 2 000 ml destilované vody a sušen při vakuu 130 Pa do konstantní hmotnosti. Výsledný produkt obsahoval 1,10 % síry (tj. 4,2 % polymerních jednotek obsahuje sulfoskupinu).

#### Příklad 2

Bylo postupováno podle příkladu 1, avšak reakční směs neobsahovala dichlorethan. Sulfonovaný polymer obsahoval pouze 0,55 % síry (2,1 % polymerních jednotek obsahuje sulfoskupinu).

#### Příklad 3

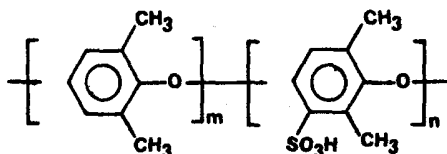
V příkladech 3 až 8 se postupovalo podle obecného postupu uvedeného v příkladu 1, konkrétní podmínky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Příklad	Viskozitní číslo PPO	Koncentrace $\text{H}_2\text{SO}_4$ (%)	Teplota	Druh a množství rozpouštědla v $\text{H}_2\text{SO}_4$ (% obj.)	Reakční doba (h)	Obsah íry v polymeru (%)
3	105	96,6	32,5	dichlorethan 2	5	2,03
4	105	95,6	32,0	trichlorethylen 1	5	1,80
5	105	96,4	25,0	dichloretan 1	2,5	0,80
6	105	96,4	25,0	dichloretan 2	2,5	1,67
7	120	96,2	25,0	trichloretylen 1	5,0	1,70
8	120	96,2	32,5	trichloretylen 1	5,0	2,1

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob sulfonace poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) pomocí koncentrované kyseliny sírové v heterogenní fázi vyznačený tím, že se práškový poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid) míchá při teplotě  $10$  až  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  v přebytku 92 až 98,5 % kyseliny sírové obsahující 0,1 až 5 % objemových, vztaženo na kyselinu sírovou, rozpouštědla nebo botnacího činidla pro poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid), které s kyselinou nereaguje, po dobu 1 až 8 hodin, po ukončení míchání se práškový sulfonovaný poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid) vzorce



kde  $m:n = 99:1$  až  $90:10$  v závislosti na reakčních podmínkách, z reakční směsi separuje.