

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Wpływ budowy układu katalitycznego i warunków polimeryzacji utleniającej 2,6-dimetylofenolu na wydajność i masę molową poli(tlenku fenylenu)

Sebastian Firlik^{1),*)}, Janusz Stasiński¹⁾, Sławomir Pawłowski¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.6.1

Streszczenie: Porównano aktywność układów katalitycznych CuX_2/L [gdzie: $\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- , $\text{L} =$ dibutyloamina (DBA), *N,N*-dimetylobutyloamina, *N*-metyloaminopropylotrimetoksylan, morfolina] w polimeryzacji utleniającej 2,6-dimetylofenolu (2,6-DMP) do poli(tlenku fenylenu) (PPO). Zbadano wpływ stosunku molowego 2,6-DMP/Cu = 500–750 najaktywniejszego układu CuBr_2 /dibutyloamina oraz składu mieszaniny toluen/heksan jako środowiska reakcji na wydajność procesu syntezy i masę molową otrzymanego PPO. Układ CuBr_2 /DBA (stosunek molowy 2,6-DMP/Cu = 250) pozwolił na otrzymanie z największą wydajnością (90,4 %) PPO o największej masie molowej (67 900 g/mol). Stwierdzono, że w obecności CuBr_2 /DBA w ciągu kilkunastu minut od zakończenia dozowania monomeru wytwarza się produkt małowcząsteczkowy (5000 g/mol), po godzinie powstaje polimer o typowej dla gatunków handlowych masie molowej (56 800 g/mol), a dalsze wydłużanie czasu syntezy nie wpływa już w istotnym stopniu na masę molową produktu. Wprowadzenie dodatkowej aminy (*N,N*-dimetylobutyloaminy, *N,N'*-di-*t*-butyloetylenodiaminy) pozwoliło na wytworzenie PPO z dużą wydajnością i o typowej dla gatunków handlowych masie molowej, przy jednocześnie zmniejszonym molowym nadmiarze dibutyloaminy w stosunku do Cu. Nieefektywna okazała się metoda polimeryzacji w układzie rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik.

Słowa kluczowe: poli(tlenek fenylenu), poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4-fenylenu), polimeryzacja utleniająca.

Effect of catalytic system structure and conditions of oxidative polymerization of 2,6-dimethylphenol on yield and molar mass of poly(phenylene oxide)

Abstract: The activities of catalytic systems CuX_2/L [where: $\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- , $\text{L} =$ dibutylamine, *N,N*-dimethylbutylamine (DBA), *N*-methylaminopropyltrimetoxysilane, morpholine] in the oxidative polymerization of 2,6-dimethylphenol (2,6-DMP) to poly(phenylene oxide) (PPO) were compared. The effects of 2,6-DMP/Cu molar ratio (500–750) in the most active CuBr_2 /dibutylamine system and the composition of toluene/hexane mixture as reaction medium on the PPO yield and molar mass were investigated. The CuBr_2 /DBA system (molar ratio 2,6-DMP/Cu = 250) allowed to obtain the highest yield (90.4 %) of PPO with the highest molar mass (67 900 g/mol). It has been found that in the presence of CuBr_2 /DBA during a dozen or so minutes after

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: sebastian.firlik@ichp.pl

completing monomer dosing, low molecular weight product (5000 g/mol) was produced, after one hour polymer with molar mass typical for commercial species (56 800 g/mol) was produced, and further extending of the time did not significantly affect the molar mass of the product. The introduction of additional amine (*N,N*-dimethylbutylamine or *N,N'*-di-*t*-butylethylenediamine) enabled PPO synthesis with high yield and molar mass typical for that of commercial polymer at lower dibutylamine to Cu molar excess. The use of solvent/non-solvent mixture turned out to be ineffective in the synthesis of PPO.

Keywords: poly(phenylene oxide), poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), oxidative polymerization.

Poli(tlenek fenylenu) (PPO) to liniowy, amorficzny polimer termoplastyczny, charakteryzujący się m.in. dobrymi właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi i stabilnością wymiarów [1]. Ze względu na wysoką temperaturę zarówno zeszklenia (≥ 210 °C), jak i przetworstwa (280–300 °C) PPO jest używany w postaci mieszanin z innymi tworzywami termoplastycznymi, przede wszystkim z polistyrenem [1–3] i poliamidami [1, 4, 5]. Mieszaniny także znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w branży motoryzacyjnej [1].

PPO powstaje w wyniku katalizowanej układem sól miedzi/amina polimeryzacji utleniającej 2,6-dimetylofenolu (2,6-DMP) prowadzonej w rozpuszczalniku organicznym i w atmosferze tlenu cząsteczkowego. Produktami ubocznymi polireakcji są woda oraz 3,3',5,5'-tetrametylodifenochinon (TMDQ).

Twórcą pierwszej technologii wytwarzania PPO z roku 1965 jest Allan Hay [6], który zaledwie kilka lat wcześniej na łamach *Journal of Organic Chemistry* poinformował o przeprowadzeniu katalizowanej układem CuCl/pirydyna syntezy PPO w skali laboratoryjnej [7]. Prace Haya i jego współpracowników stanowią trzon prowadzonych na świecie badań zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych. Hay dokonał także hierarchizacji aktywności układów katalitycznych sól Cu(I)/amina w zależności od aminowego ligandu [6]; przebieg polimeryzacji zależy jednak od wielu czynników. Do najważniejszych zalicza się: skład (w tym molowy) układu katalitycznego, stosunek molowy 2,6-DMP/Cu oraz środowisko polireakcji.

Spśród soli miedzi stosuje się przede wszystkim bromek/chlorek miedzi(I) lub miedzi(II), tworzący z aminą aktywny układ katalityczny. Jako czynnik kompleksujący wykorzystuje się głównie aminy alifatyczne [8–12], ale w badaniach laboratoryjnych stosowano także ligandy wielocząsteczkowe [13–15] i kwasy aminopolikarboksyłowe [16, 17].

Dibutyloamina (DBA) to jedna z użytych przez Haya w polimeryzacji 2,6-DMP amin, która według niego tworzy z solą miedzi(I) układ katalityczny wykazujący największą aktywność przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu = 200 [6]. Wzrost aktywności układów z DBA uzyskuje się w wyniku wprowadzenia do środowiska polireakcji soli bromu [18], bądź dodatkowej aminy [9, 11, 18], lub wytworzenia katalizatora z odpowiedniego tlenku miedzi i kwasu nieorganicznego, użytego w ilości niestechiometrycznej [11, 18]. Modyfikacja układu kata-

litycznego umożliwia syntezę PPO przy większym, niż stosowany przez Haya, stosunku molowym monomeru do miedzi, tj. 2,6-DMP/Cu = 236 [8] i większym [11, 18].

Celem niniejszej pracy było porównanie aktywności miedziowych układów katalitycznych CuX₂/L, gdzie: X = Br⁻, Cl⁻, L = dibutyloamina, *N,N*-dimetylobutyloamina, *N*-metyloaminopropylotrimetoksylsilan, morfolina, w polimeryzacji 2,6-DMP prowadzonej przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu = 250. Dla wybranego układu (CuBr₂/DBA) zbadano wpływ stosunku molowego 2,6-DMP/Cu = 500–750 na wydajność procesu syntezy i masę molową otrzymanego PPO, podjęto też próbę zmiany sposobu prowadzenia polimeryzacji z rozpuszczalnikowej na układ rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik. Dokonano optymalizacji układu katalitycznego z wykorzystaniem synergicznego działania dwóch amin (dibutyloamina/*N,N*-dimetylobutyloamina, dibutyloamina/*N,N'*-di-*t*-butyloetylenodiamina), umożliwiającego otrzymywanie PPO z dużą wydajnością o typowej dla gatunków handlowych masie molowej, przy zachowaniu możliwie najmniejszego stosunku N/Cu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach zastosowano 2,6-dimetylofenol (DMP, czystość ≥ 99 %, Sigma Aldrich), bromek miedzi(II) (czystość 99 %, Sigma Aldrich), chlorek miedzi(II) (czystość 99 %, ACROS ORGANICS), dibutyloaminę (DBA, czystość ≥ 99 %, Fluka), *N,N*-dimetylobutyloaminę (DMBA, czystość 99 %, Sigma Aldrich), *N,N'*-di-*t*-butyloetylenodiaminę (DBEDA, czystość ≥ 98 %, Sigma Aldrich), *N*-metyloaminopropylotrimetoksylsilan (MAPTMS, czystość 97 %, ABCR), morfolinę (Mor, czystość ≥ 99 %, Sigma Aldrich), toluen (czystość 99,5 %, Chempur), etanol (czystość 99,8 %, Veveex), heksan (czystość 95 %, Sigma Aldrich), kwas octowy (czystość 99,5 %, POCH), chloroform (czystość 99,5 %, POCH) oraz tlen N 5.0 analizowany czysty.

Polimeryzacja 2,6-DMP

Syntezę PPO prowadzono dwuetapowo w temp. 25 °C. Na pierwszym etapie do roztworu układu katalitycznego, składającego się z 0,8 mmol bromku miedzi(II), 66,4 mmol DBA i 70 cm³ toluenu, dozowano w ciągu 90 min roztwór 0,2 mola 2,6-DMP w 70 cm³ toluenu w atmosferze tle-

nu cząsteczkowego. Na etapie drugim roztwór polimerizacyjny mieszano w przepływie tlenu przez kolejne 105 min. Po zakończeniu etapu drugiego pobierano próbkę roztworu w celu oznaczenia zawartości TMDQ i dezaktywowano układ katalityczny za pomocą 10 cm³ kwasu octowego. Następnie produkt polimeryzacji wytrącano alkoholem, sączono przez lejek Schotta G3, przemywano i suszono w temp. 100 °C do uzyskania stałej masy.

Metody badań

Masę molową PPO określano metodą chromatografii żelowej (GPC) przy użyciu chloroformu jako rozpuszczalnika za pomocą chromatografu LabAlliance wyposażonego w detektor refraktometryczny i kolumnę Jordi Gel DVB Mixed Bed (250 mm × 10 mm) o wielkości ziarna 5 μm. Kalibrację wykonano z zastosowaniem wzorca polistyrenowego.

Ilość powstającego 3,3',5,5'-tetrametylodifenochinonu oznaczano za pomocą spektrofotometru UV-Vis V-630 firmy Jasco.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 porównano aktywność zastosowanych w syntezie PPO miedziowych układów katalitycznych, składających się z bromkowej lub chlorkowej soli miedzi(II) z różnymi ligandami. Polimeryzację prowadzono przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu/N = 250/1/83.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że bez względu na użyty prekursor, miedziowo-morfolinowy układ katalityczny w środowisku polireakcji niezawierającym alkoholu jest nieaktywny. Powstająca

w procesie woda tworzy odrębną fazę, do której prawdopodobnie przechodzi układ katalityczny z morfoliną i ulega dezaktywacji. Zastosowanie niewielkiego dodatku alkoholu (postępowanie znane m.in. z [19]) umożliwiło syntezę (w tym wypadku) jedynie oligomerów tlenku fenylenu ze stosunkowo dużą wydajnością (71,5 % dla CuCl₂/Mor). Bardzo mało aktywny okazał się układ CuBr₂ z morfoliną lub z ligandem aminoalkilosilanowym, a nieaktywny – z DMBA. Korzystny pod względem wydajności (90,4 %) i masy molowej PPO ($\bar{M}_w = 67\,900$ g/mol) okazał się wariant polimeryzacji prowadzonej w obecności CuBr₂/DBA. Chlorkowy odpowiednik tego układu katalitycznego wykazywał mniejszą aktywność. Polymer otrzymano ze zbliżoną wydajnością (88 %), ale o ponad dwukrotnie mniejszej wartości \bar{M}_w . W wyniku polimeryzacji katalizowanej układem CuBr₂/DBA przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu zwiększonym do 500 wytworzono PPO z porównywalną wydajnością (85,3 %) i o stosunkowo dużej masie molowej ($\bar{M}_w = 32\,700$ g/mol).

Potwierdzenie obserwacji dotyczących aktywności CuX₂/DBA, gdzie X = Br⁻, Cl⁻ mogą stanowić profile temperaturowo-czasowe zarejestrowane w toku polimeryzacji (rys. 1). Układ CuCl₂/DBA charakteryzuje się dłuższym okresem indukcji, mniejszym wzrostem temperatury mieszaniny polireakcyjnej oraz mniejszą stabilnością hydrolityczną niż układ CuBr₂/DBA, co przekłada się na mniejszą masę molową otrzymanego polimeru. Przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu zwiększonym do 500 polimeryzacja katalizowana układem CuBr₂/DBA ma odmienny przebieg. Ze względu na większe stężenie 2,6-DMP aktywacja układu następuje co prawda w tym samym przedziale czasowym, jednak czas przyrostu temperatury do wartości maksymalnej jest dłuższy,

T a b e l a 1. Wpływ układu katalitycznego na wydajność procesu syntezy i masę molową PPO^{a)}

T a b l e 1. Effect of catalytic system on yield and molar mass of PPO^{a)}

Sól miedzi	Amina	Wydajność, %	\bar{M}_w , g/mol	\bar{M}_n , g/mol	\bar{D}
CuCl ₂	Dibutyloamina	88,0	28 000	18 000	1,6
	Morfolina	– ^{b)}	–	–	–
	Morfolina ^{c)}	71,5	6000	2000	2,7
CuBr ₂	Dibutyloamina	90,4	67 900	26 200	2,6
	Dibutyloamina ^{d)}	85,3	32 700	17 600	1,9
	N,N-dimetylobutyloamina	– ^{b)}	–	–	–
	N-metyloaminopropylotrimetoksylan ^{e)}	4,1	4600	1700	2,7
	Morfolina ^{c)}	12,9	–	–	–

^{a)} Stosunek molowy 2,6-DMP/Cu/N = 250/1/83.

^{b)} Nie wydzielono PPO.

^{c)} Metanol/toluen (5 : 95 v/v).

^{d)} Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 500/1/166.

^{e)} Czas polimeryzacji 4 h.

^{a)} Molar ratio 2,6-DMP/Cu/N = 250/1/83.

^{b)} PPO was not separated.

^{c)} Methanol/toluene (5 : 95 v/v).

^{d)} Molar ratio 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 500/1/166.

^{e)} Polymerization time 4 h.

a temperatura maksymalna jest większa. Nie zaobserwowano przy tym zaniku efektu egzotermicznego, co prawdopodobnie ma związek z trwającym przereagowywaniem makrocząstek PPO o mniejszej masie molowej. Wytworzenie w tym wypadku polimeru o większej masie molowej wymagałoby wydłużenia etapu drugiego. W przeprowadzonych badaniach modyfikowano skład układu katalitycznego tak, aby w przyjętym czasie polireakcji można było otrzymać produkt o pożądanej masie molowej. Wpływ stosunku molowego 2,6-DMP/Cu = 500–750 na wydajność syntezy i masę molową wytworzonego PPO przedstawiono w tabeli 2. Wraz ze wzrostem tego stosunku zmniejszają się zarówno wydajność, jak i masa molowa PPO.

W porównaniu z wynikami uzyskanymi przez Li i Shien (wzrost temp. o 2 °C; 1,3 % mas. TMDQ) [11], w wypadku układu CuBr₂/DBA zaobserwowano mniejszy przyrost temperatury w funkcji czasu (rys. 1) oraz mniejszą ilość tworzącego się chinonu (0,5 % mas.). Mniejszy wzrost temperatury w trakcie polimeryzacji był prawdopodobnie związany z odmiennym sposobem prowadzenia procesu. Li nie stosował w toku syntezy etapu dozowania monomeru. Natomiast dwuetapowy proces otrzymywania PPO, w trakcie którego roztwór 2,6-DMP dozowano do układu katalitycznego, oraz intensywne mieszanie umożliwiały zarówno stopniowy przebieg reakcji, jak i odprowadzenie wydzielającego się ciepła polimeryzacji. Zwiększony w jednostce czasu stosunek molowy Cu/2,6-DMP [20] oraz możliwość lepszego sterowania temperaturą wpłynęły na zmniejszenie ilości wytworzonego chinonu.

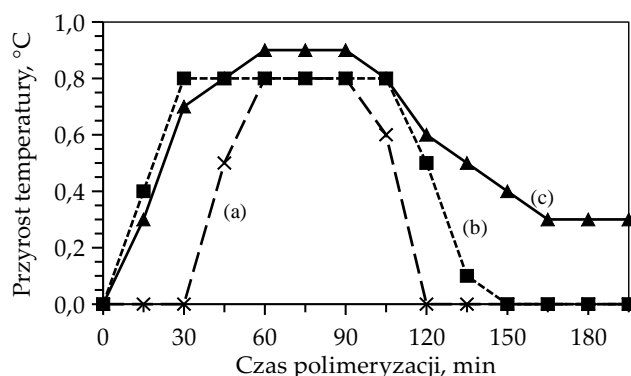
Polimeryzacja 2,6-DMP jest procesem stopniowym, w którym polimer o dużej masie molowej powstaje pod koniec polireakcji, natomiast w trakcie jej trwania może być wyizolowany produkt o mniejszej masie molowej [21, 22]. Zastosowanie znajdujący przede wszystkim gatunki PPO charakteryzujące się \bar{M}_w do 70 000 g/mol [23]. Z tego względu jest ważne ustalenie czasu polimeryzacji

pozwalającego na wytworzenie PPO o pożądanej, w zależności od potencjalnego zastosowania, masie molowej.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ czasu trwania drugiego etapu polimeryzacji na masowo i liczbowo średnią masę molową PPO. Stwierdzono, że po upływie 15 min od zakończeniu dozowania monomeru powstają oligomery ($\bar{M}_w = 5000$ g/mol, $\bar{M}_n = 2300$ g/mol, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = \bar{D} = 2,2$) o potencjalnym zastosowaniu m.in. jako modyfikatory żywic epoksydowych [23]. Z kolei po upływie 30 min otrzymuje się polimer o $\bar{M}_w = 22\ 300$ g/mol, $\bar{M}_n = 10\ 100$ g/mol i $\bar{D} = 2,2$. Po godzinie masa molowa wytworzonych produktów osiąga wartość $\bar{M}_w = 56\ 800$ g/mol i $\bar{M}_n = 23\ 500$ g/mol z dyspersją \bar{D} na poziomie 2,4. W tym przedziale czasowym obserwuje się także najszybszy przyrost masy molowej. Zmniejszające się w toku polireakcji stężenie grup hydroksylowych w makrocząstkach powoduje spowolnienie przyrostu masy molowej produktu, w wyniku czego zsyntetyzowany PPO charakteryzował się wartościami \bar{M}_w i \bar{M}_n , odpowiednio, 67 900 i 26 200 g/mol oraz $\bar{D} = 2,6$.

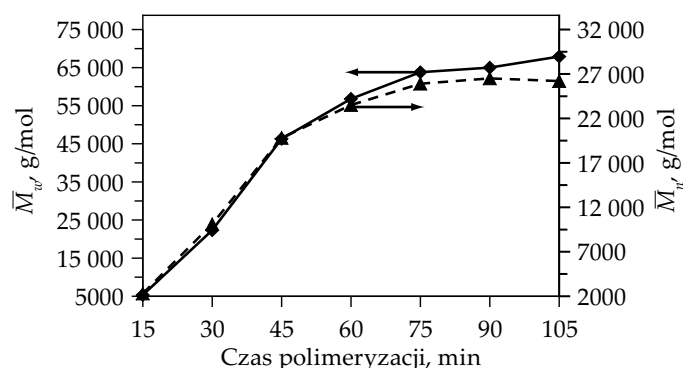
Innym sposobem otrzymywania PPO o pożądanej masie molowej jest polimeryzacja 2,6-DMP w układzie rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik, w trakcie której obserwuje się wytrącanie produktu po osiągnięciu (zależnie od stężenia nierozpuszczalnika) odpowiedniej masy molowej produktu [12, 22, 24], co umożliwia syntezę PPO przy większym stosunku molowym 2,6-DMP/Cu. Badania prowadzono w układzie toluen/heksan. Bez względu na stężenie heksanu (tabela 3), stwierdzono zmniejszenie zarówno wydajności syntezy, jak i masy molowej polimeru, jednak nie obserwowano wytrącania PPO z roztworu polimeryzacyjnego. Konieczne więc było zastosowanie typowego dla PPO nierozpuszczalnika, tj. etanolu.

Kolejnym etapem badań była modyfikacja składu układu katalitycznego wykorzystująca efekt synergii dwóch amin [8, 11, 12]. W tabeli 4 zilustrowano wpływ udziału DMBA na wydajność i masę molową otrzymywanego PPO. Polimeryzację katalizowano układem CuBr₂/DBA/DMBA o różnym stosunku molowym aminy II i III rządowej do



Rys. 1. Przyrost temperatury roztworu polimeryzacyjnego w funkcji czasu; stosunek molowy: (a) 2,6-DMP/CuCl₂ = 250, (b) 2,6-DMP/CuBr₂ = 250, (c) 2,6-DMP/CuBr₂ = 500

Fig. 1. Increase in polymerization solution temperature vs. time; molar ratio: (a) 2,6-DMP/CuCl₂ = 250, (b) 2,6-DMP/CuBr₂ = 250, (c) 2,6-DMP/CuBr₂ = 500



Rys. 2. Wpływ czasu polimeryzacji na masę molową otrzymanego PPO; stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 250/1/83

Fig. 2. Effect of polymerization time on PPO molar mass; molar ratio of 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 250/1/83

T a b e l a 2. Wpływ stosunku molowego 2,6-DMP/Cu na wydajność procesu syntezy i masę molową PPO^{a)}**T a b l e 2.** Effect of 2,6-DMP/Cu molar ratio on synthesis yield and molar mass of PPO^{a)}

Stosunek molowy 2,6-DMP/Cu	Wydajność, %	\bar{M}_w , g/mol	\bar{M}_n , g/mol	\bar{D}
500	85,3	32 700	17 600	1,9
600	73,0	17 900	10 500	1,7
700	64,1	14 600	8500	1,7
750	46,8	13 400	7600	1,8

^{a)} Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 500/1/166.

^{a)} Molar ratio 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 500/1/166.

T a b e l a 3. Wpływ składu mieszaniny toluen/heksan na wydajność procesu syntezy i masę molową PPO^{a)}**T a b l e 3.** Effect of toluene/hexane mixture composition on synthesis yield and molar mass of PPO^{a)}

Toluen/heksan, v/v	Wydajność, %	\bar{M}_w , g/mol	\bar{M}_n , g/mol	\bar{D}
10 : 0	85,3	32 700	17 600	1,9
8 : 2	83,0	29 900	14 200	2,1
6 : 4	83,3	18 300	10 100	1,8
5 : 5	70,9	15 800	8640	1,8
4 : 6	69,0	13 200	7150	1,8

^{a)} Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 500/1/166.

^{a)} Molar ratio 2,6-DMP/CuBr₂/DBA = 500/1/166.

T a b e l a 4. Wpływ udziału DBA i DMBA na wydajność procesu syntezy i masę molową PPO^{a)}**T a b l e 4.** Effect of DBA and DMBA contribution on synthesis yield and molar mass of PPO^{a)}

Stosunek molowy		Wydajność, %	\bar{M}_w , g/mol	\bar{M}_n , g/mol	\bar{D}
DBA/Cu	DMBA/Cu				
166	–	85,3	32 700	17 600	1,9
158	8	86,8	53 700	16 400	3,3
150	16	87,4	61 800	17 300	3,6
134	32	88,2	71 400	27 400	2,6
83	83	86,1	48 800	16 100	3,0
–	166	– ^{b)}	–	–	–

^{a)} Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr₂/N = 500/1/166.

^{b)} Nie wydzielono PPO.

^{a)} Molar ratio 2,6-DMP/CuBr₂/N = 500/1/166.

^{b)} PPO was not separated.

T a b e l a 5. Wpływ stosunku molowego DBA/Cu w układzie katalitycznym CuBr₂/DBA/DBEDA na wydajność procesu syntezy i masę molową PPO^{a)}**T a b l e 5.** Effect of DBA/Cu molar ratio in CuBr₂/DBA/DBEDA catalytic system on synthesis yield and molar mass of PPO^{a)}

Stosunek molowy		Wydajność, %	\bar{M}_w , g/mol	\bar{M}_n , g/mol	\bar{D}
DBA/Cu	DMBA/Cu				
166	–	85,3	32 700	17 600	1,9
166	1	88,8	66 800	15 200	4,4
125	1	91,4	65 200	14 900	4,4
83	1	92,5	60 100	13 600	4,4
41,5	1	92,3	48 100	10 700	4,5
21	1	90,9	23 600	5300	4,4
10,5	1	– ^{b)}	–	–	–
–	1	– ^{b)}	–	–	–

^{a)} Stosunek molowy 2,6-DMP/Cu = 500/1.

^{b)} Nie wydzielono PPO.

^{a)} Molar ratio 2,6-DMP/Cu = 500/1.

^{b)} PPO was not separated.

Cu, gdzie N/Cu = 166. Wraz z rosnącym stosunkiem molowym DMBA/Cu oraz malejącym DBA/Cu obserwowano wzrost wartości \bar{M}_w PPO do 71 400 g/mol, bez znacznego wpływu na wydajność procesu. Przy równomolowym stosunku DBA i DMBA do Cu zanotowano zmniejszenie \bar{M}_w do 48 800 g/mol. DMBA nie tworzy z solą miedzi aktywnego układu katalitycznego [11], odegrała więc prawdopodobnie rolę czynnika deprotonującego 2,6-DMP oraz poprawiającego rozpuszczalność katalizatora (jak trietyloamina [12]). W wyniku takiej modyfikacji uzyskano zwiększenie aktywności układu przy jednoczesnym dwukrotnym zmniejszeniu stosunku molowego DBA/Cu.

Zastosowanie w polimeryzacji 2,6-DMP układu CuBr₂/DBA/DBEDA, gdzie stosunek molowy DBEDA/Cu = 1, umożliwiło nie tylko wzrost wydajności otrzymywania PPO (ponad 90 %) w porównaniu z wydajnością układu CuBr₂/DBA, ale także otrzymano PPO o \bar{M}_w = 60 100 g/mol przy stosunku molowym DBA/Cu = 83. Dalsze zmniejszenie nadmiaru DBA do Cu wpłynęło także na zmniejszenie \bar{M}_w , odpowiednio, do 48 100 g/mol dla DBA/Cu = 41,5 i 23 600 g/mol dla DBA/Cu = 21. Tak wysoka aktywność katalizatora bez udziału DBEDA nie była możliwa, co potwierdzają badania Li [11]. Zastosowany układ także w toluenie okazał się bardziej aktywny niż katalizator Kima – CuCl₂/DBEDA/TEA (TEA = trietyloamina) (stosunek molowy 2,6-DMP/Cu/DBEDA/TEA = 200/1/4/50) [12] – oraz użyty w badaniach CuBr₂/DBA/DMBA. Pozwala na wytwarzanie PPO o większej wartości \bar{M}_w i z większą wydajnością przy mniejszym molowym nadmiarze aminy w stosunku do soli miedzi (tabela 5).

PODSUMOWANIE

Spośród zbadanych układów katalitycznych CuX₂/ligand, gdzie X = Br⁻, Cl⁻, układ CuBr₂/DBA (stosunek molowy 2,6-DMP/Cu = 250) pozwolił na otrzymanie z największą wydajnością (90,4 %) PPO o największej masie molowej (\bar{M}_w = 67 900 g/mol). W reakcji polimeryzacji 2,6-DMP w obecności CuCl₂/DBA uzyskano polimer z porównywalną wydajnością (88 %), ale o mniejszej masie molowej (\bar{M}_w = 28 000 g/mol). Mało aktywne lub nieaktywne okazały się układy, w których czynnikiem kompleksującym była morfolina, N-metyloamino-propylotrimetoksylan oraz N,N-dimetylobutyloamina. Stwierdzono, że w procesie otrzymywania PPO w obecności CuBr₂/DBA w ciągu kilkunastu minut od zakończenia dozowania monomeru wytwarza się produkt małowiskowy (\bar{M}_w = 5000 g/mol), po godzinie powstaje polimer o relatywnie dużej i typowej dla gatunków handlowych masie molowej (\bar{M}_w = 56 800 g/mol), a dalsze wydłużanie czasu polimeryzacji na tym etapie syntezy nie wpływa już w istotnym stopniu na przyrost masy molowej produktu. Korzystne było prowadzenie polimeryzacji przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu zwiększonym do 500, powyżej tej wartości obserwowano zarówno znaczne zmniejszenie wydajności procesu syntezy, jak i masy molowej PPO. Zastosowanie jako środowiska reakcji mieszaniny toluen/heksan było

nieefektywne, nie pozwoliło na stworzenie w warunkach procesu układu rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik PPO.

Układ katalityczny CuBr₂/DBA zmodyfikowany dodatkiem innej aminy wykazywał większą aktywność. Spośród badanych układów CuBr₂/DBA/L, gdzie L = DMBA, DBEDA, korzystniejszy okazał się układ z udziałem DBEDA. W tym wypadku nie tylko otrzymywano polimer z wydajnością powyżej 90 % i o relatywnie dużej masie molowej (\bar{M}_w do 65 200 g/mol), ale także polimeryzacja przebiegała przy wielokrotnie mniejszym molowym nadmiarze N do Cu.

Pracę zrealizowano w ramach projektu „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)” Nr POIG.01.03.01-14-058/09 dofinansowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Autorzy dziękują Kierownikowi projektu Panu dr. inż. Zbigniewowi Wielgoszowi za opiekę merytoryczną.

LITERATURA

- [1] Chanda M., Roy S.K.: “Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications”, CRC Press, Boca Raton 2009, str. 126, 127.
- [2] Jeziórska R., Wielgosz Z., Szadkowska A. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 710.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.710>
- [3] Wu F.S., Woo E.M.: *Polymer Engineering and Science* **1999**, 39, 825.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.11470>
- [4] *Pat. PL 224 607* (2016).
- [5] Weber M.: *Macromolecular Symposia* **2001**, 163, 235.
[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900\(200101\)163:1%3C235::AID-MASY235%3E3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900(200101)163:1%3C235::AID-MASY235%3E3.0.CO;2-3)
- [6] Hay A.S.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, 505.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199803\)36:4<505::AID-POLA1>3.0.CO;2-O](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199803)36:4<505::AID-POLA1>3.0.CO;2-O)
- [7] Hay A.S., Blanchard H.S., Endres G.F., Eustance J.W.: *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, 6335.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja01532a062>
- [8] Li K.T.: *Polymer Bulletin* **1995**, 34, 419.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00306235>
- [9] Van Aert H.A.M., Venderbosch R.W., Van Genderen M.H.P. i in.: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **1995**, A 32, 515.
<http://dx.doi.org/10.1080/10601329508013680>
- [10] *Pat. US 3 639 656* (1972).
- [11] Li K.T., Shieh D.Ch.: *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, 33, 1107.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie00029a006>
- [12] Kim M., Feng X., Kim Y.T. i in.: *Macromolecular Research* **2013**, 21, 1054.
<http://dx.doi.org/10.1007/s13233-013-1150-2>
- [13] Zhao Y., Wu L., Li B.G., Zhu S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 3473.

- <http://dx.doi.org/10.1002/app.32252>
- [14] Zhang W., Wang H., Shentu B. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 109.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.33088>
- [15] Chen H.Y., Lee H.W., Hua S.Ch. i in.: *Journal of Polymer Research* **2016**, 23, 248.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10965-016-1147-6>
- [16] Saito K., Kuwashiro N., Nishide H.: *Polymer* **2006**, 47, 6581. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.033>
- [17] Gui L., Wang H., Shentu B., Weng Z.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 128, 2919.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.38467>
- [18] *Pat. US* 3 733 299 (1973).
- [19] *Pat. US* 3 661 848 (1972).
- [20] *Pat. US* 3 306 874 (1967).
- [21] *Pat. US* 4 607 085 (1986).
- [22] Camus A., Garozzo M.S., Marsich N., Mari M.: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 112, 353.
[http://dx.doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00237-3](http://dx.doi.org/10.1016/1381-1169(96)00237-3)
- [23] <http://www.sabic.com/en/products/specialties/noryl-resins/noryl-ppo-oligomers> (data dostępu 31.08.2017)
- [24] *Zgłosz. pat. PL* 411 646 (2015).

Otrzymano 27 IX 2017 r.

Polychar 26 World Forum on Advanced Materials

Tbilisi, Georgia, September 10–13, 2018

We would like to invite you to Georgia for the 26th Annual World Forum on Advanced Materials Polychar 2018 which will take place at the Ivane Javakhishvili University in Tbilisi.

Polychar is a series of annual conferences which were originally limited to polymer characterization (hence the abbreviation in the name) but which are now the most worldwide conference series on advanced materials.

Topics:

- Predictive Methods and Simulations
- Structure-Property Relationships
- Surfaces, Interfaces, Adhesion and Tribology
- Materials Synthesis
- Rheology and Processing
- Mechanical Properties and Performance
- Electrical and Dielectric Properties
- Nanomaterials and Smart Materials
- Biomaterials, Green Materials and Composites
- Materials for Energy and Recycling

By tradition, the first day Monday (September 10th) there will be a Course of Polymer Characterization starting at 9 AM with the following Program:

- Michael Hess: Viscoelastic properties of polymers
- Witold Brostow: Friction, scratch resistance and wear
- Sven Henning: Micromechanics by electron microscopy
- Masaru Matsuo: Diffraction and scattering of X-rays and visible light
- Allison T. Osmanson: Flexibility in relation to other properties of polymers
- Tomasz Sterzynski: Macromolecular orientation in polymers
- Chin Han Chan: Characterization of polymer electrolytes
- Dusan Berek: Polymer liquid chromatography

More information on the website:

<http://www.polychar26.tsu.ge/>