

# 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<sup>1),\*)</sup>, Janusz Stasiński<sup>1)</sup>, Sławomir Pawłowski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.6.1](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.6.1)

**Streszczenie:** Porównano aktywność układów katalitycznych  $\text{CuX}_2/\text{L}$  [gdzie:  $\text{X} = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{L} =$  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  $\text{CuBr}_2$ /dibutyloamina oraz składu mieszaniny toluen/heksan jako środowiska reakcji na wydajność procesu syntezy i masę molową otrzymanego PPO. Układ  $\text{CuBr}_2$ /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  $\text{CuBr}_2$ /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  $\text{CuX}_2/\text{L}$  [where:  $\text{X} = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{L} =$  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  $\text{CuBr}_2$ /dibutylamine system and the composition of toluene/hexane mixture as reaction medium on the PPO yield and molar mass were investigated. The  $\text{CuBr}_2$ /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  $\text{CuBr}_2$ /DBA during a dozen or so minutes after

<sup>1)</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [sebastian.firlik@ichp.pl](mailto: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 ( $\geq 210$  °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 CuX<sub>2</sub>/L, gdzie: X = Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 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 (CuBr<sub>2</sub>/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  $\geq 99$  %, Sigma Aldrich), bromek miedzi(II) (czystość 99 %, Sigma Aldrich), chlorek miedzi(II) (czystość 99 %, ACROS ORGANICS), dibutyloaminę (DBA, czystość  $\geq 99$  %, Fluka), *N,N*-dimetylobutyloaminę (DMBA, czystość 99 %, Sigma Aldrich), *N,N'*-di-*t*-butyloetylenodiaminę (DBEDA, czystość  $\geq 98$  %, Sigma Aldrich), *N*-metyloaminopropylotrimetoksylsilan (MAPTMS, czystość 97 %, ABCR), morfolinę (Mor, czystość  $\geq 99$  %, 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 cm<sup>3</sup> toluenu, dozowano w ciągu 90 min roztwór 0,2 mola 2,6-DMP w 70 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 CuCl<sub>2</sub>/Mor). Bardzo mało aktywny okazał się układ CuBr<sub>2</sub> 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 CuBr<sub>2</sub>/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 CuBr<sub>2</sub>/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 CuX<sub>2</sub>/DBA, gdzie X = Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> mogą stanowić profile temperaturowo-czasowe zarejestrowane w toku polimeryzacji (rys. 1). Układ CuCl<sub>2</sub>/DBA charakteryzuje się dłuższym okresem indukcji, mniejszym wzrostem temperatury mieszaniny polireakcyjnej oraz mniejszą stabilnością hydrolityczną niż układ CuBr<sub>2</sub>/DBA, co przekłada się na mniejszą masę molową otrzymanego polimeru. Przy stosunku molowym 2,6-DMP/Cu zwiększonym do 500 polimeryzacja katalizowana układem CuBr<sub>2</sub>/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<sup>a)</sup>

**T a b l e 1.** Effect of catalytic system on yield and molar mass of PPO<sup>a)</sup>

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

<sup>a)</sup> Stosunek molowy 2,6-DMP/Cu/N = 250/1/83.

<sup>b)</sup> Nie wydzielono PPO.

<sup>c)</sup> Metanol/toluen (5 : 95 v/v).

<sup>d)</sup> Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/DBA = 500/1/166.

<sup>e)</sup> Czas polimeryzacji 4 h.

<sup>a)</sup> Molar ratio 2,6-DMP/Cu/N = 250/1/83.

<sup>b)</sup> PPO was not separated.

<sup>c)</sup> Methanol/toluene (5 : 95 v/v).

<sup>d)</sup> Molar ratio 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/DBA = 500/1/166.

<sup>e)</sup> 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 CuBr<sub>2</sub>/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.

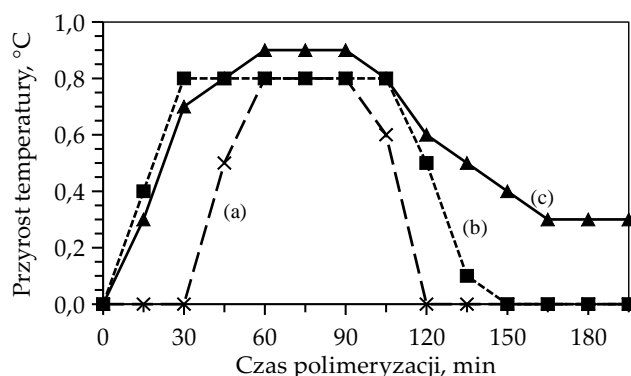
Polimeryzacja 2,6-DMP jest procesem stopniowym, w którym polimer o dużej masie molowej powstaje pod koniec polireakcji, natomiast w trakcie jej trwania może być wyizolowany produkt o mniejszej masie molowej [21, 22]. Zastosowanie znajdujący przede wszystkim gatunki PPO charakteryzujące się  $\bar{M}_w$  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  $\bar{D} = 2,6$ .

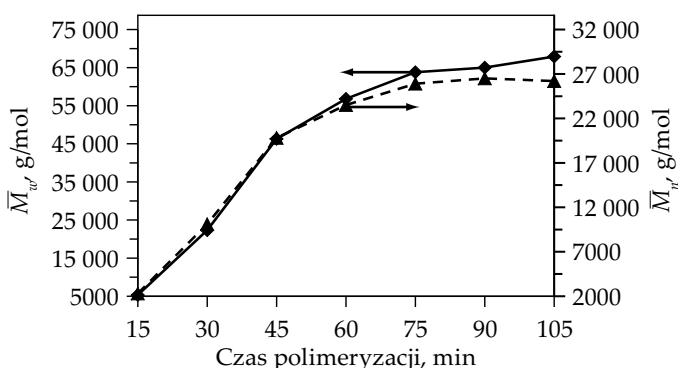
Innym sposobem otrzymywania PPO o pożądanej masie molowej jest polimeryzacja 2,6-DMP w układzie rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik, w trakcie której obserwuje się wytrącanie produktu po osiągnięciu (zależnie od stężenia nierozpuszczalnika) odpowiedniej masy molowej produktu [12, 22, 24], co umożliwia syntezę 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 CuBr<sub>2</sub>/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/CuCl<sub>2</sub> = 250, (b) 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub> = 250, (c) 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub> = 500

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



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

Fig. 2. Effect of polymerization time on PPO molar mass; molar ratio of 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/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<sup>a)</sup>**T a b l e 2.** Effect of 2,6-DMP/Cu molar ratio on synthesis yield and molar mass of PPO<sup>a)</sup>

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

<sup>a)</sup> Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/DBA = 500/1/166.

<sup>a)</sup> Molar ratio 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/DBA = 500/1/166.

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

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

<sup>a)</sup> Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/DBA = 500/1/166.

<sup>a)</sup> Molar ratio 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/DBA = 500/1/166.

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

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	– <sup>b)</sup>	–	–	–

<sup>a)</sup> Stosunek molowy 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/N = 500/1/166.

<sup>b)</sup> Nie wydzielono PPO.

<sup>a)</sup> Molar ratio 2,6-DMP/CuBr<sub>2</sub>/N = 500/1/166.

<sup>b)</sup> PPO was not separated.

**T a b e l a 5.** Wpływ stosunku molowego DBA/Cu w układzie katalitycznym CuBr<sub>2</sub>/DBA/DBEDA na wydajność procesu syntezy i masę molową PPO<sup>a)</sup>**T a b l e 5.** Effect of DBA/Cu molar ratio in CuBr<sub>2</sub>/DBA/DBEDA catalytic system on synthesis yield and molar mass of PPO<sup>a)</sup>

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	– <sup>b)</sup>	–	–	–
–	1	– <sup>b)</sup>	–	–	–

<sup>a)</sup> Stosunek molowy 2,6-DMP/Cu = 500/1.

<sup>b)</sup> Nie wydzielono PPO.

<sup>a)</sup> Molar ratio 2,6-DMP/Cu = 500/1.

<sup>b)</sup> 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 CuBr<sub>2</sub>/DBA/DBEDA, gdzie stosunek molowy DBEDA/Cu = 1, umożliwiło nie tylko wzrost wydajności otrzymywania PPO (ponad 90 %) w porównaniu z wydajnością układu CuBr<sub>2</sub>/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 – CuCl<sub>2</sub>/DBEDA/TEA (TEA = trietyloamina) (stosunek molowy 2,6-DMP/Cu/DBEDA/TEA = 200/1/4/50) [12] – oraz użyty w badaniach CuBr<sub>2</sub>/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 CuX<sub>2</sub>/ligand, gdzie X = Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, układ CuBr<sub>2</sub>/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 CuCl<sub>2</sub>/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 CuBr<sub>2</sub>/DBA w ciągu kilkunastu minut od zakończenia dozowania monomeru wytwarza się produkt małowiskozowy ( $\bar{M}_w$  = 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 CuBr<sub>2</sub>/DBA zmodyfikowany dodatkiem innej aminy wykazywał większą aktywność. Spośród badanych układów CuBr<sub>2</sub>/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 26<sup>th</sup> 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 10<sup>th</sup>) 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/>