

Sebastian Firlik

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sebastiana Firlika  
pt. **„Badania układów  $\text{CuX}_2$  – aminosilan ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) oraz  $\text{CuO} - \text{HBr} - \text{aminosilan}$   
w reakcjach polimeryzacji 2,6-dimetylofenolu do poli(tlenku fenylenu)”**

Promotor: Prof. dr hab. inż. Wincenty Skupiński

Poli(tlenek fenylenu) (PPO) jest termoplastycznym polimerem konstrukcyjnym, stosowanym w wielu gałęziach przemysłu np. w przemyśle maszynowym, motoryzacyjnym, elektrycznym i produkowanym m.in. w USA i Japonii. W Polsce jest rozważana jego produkcja mająca zaspokoić zapotrzebowanie na PPO w Europie Środkowo-Wschodniej, dlatego w Instytucie Chemii Przemysłowej podjęto prace nad procesem i instalacją do syntezy PPO. Aby tego dokonać, rozpoczęto badania w ramach projektu POIG.01.03.01-14-058/09 „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)” dofinansowanego przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego.

Badania prowadzono z zastosowaniem (przede wszystkim) homogenicznych układów katalitycznych i ewentualnie heterogenicznych, które (jeśli są aktywne) mogą umożliwić prowadzenie procesu w układzie przepływowym bez wydzielania katalizatora z produktów polireakcji.

Celem pracy doktorskiej było zbadanie możliwości zastosowania heterogenicznych układów katalitycznych:  $\text{Cu(II)}$ -aminosilan  $[\text{Si(OR)}_3(\text{CH}_2)_3\text{R}']$ , gdzie  $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = -\text{NH}_2, -\text{NHCH}_3, -\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2, -\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2, -\text{NHC}_6\text{H}_5$  w polimeryzacji 2,6-dimetylofenolu (2,6-DMF) prowadzącej do otrzymania PPO. Grupy aminowe (I i II rz.) ligandu aminosilanowego miały być miejscem koordynacji jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , zaś grupy alkoksylowe (ligandu) być miejscem heterogenizacji tych kompleksów poprzez reakcję z powierzchniowymi grupami  $-\text{OH}$  żelu krzemionkowego ( $\text{SiO}_2$ ). Zakładano, że wobec takiego układu katalitycznego będzie można prowadzić polimeryzację w sposób ciągły, a jony miedzi (trwale) związane z powierzchnią nośnika nie będą zanieczyszczały otrzymywanego polimeru.

Pierwszym etapem badań było wytypowanie odpowiednich ligandów aminosilanowych, a następnie zbadanie ich aktywności w kompleksach z miedzią w polimeryzacji 2,6-DMF, stosując klasyczny (homogeniczny) układ katalityczny, aby wybrać najaktywniejsze do procesu heterogenizacji, zakładając iż pozostaną aktywne. W tym celu wytypowano komercyjnie dostępne aminosilany, tj. 3-aminopropylotrietoksylan, N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan, (3-trimetoksypropyl)dietylenotriamina, N-metyloaminopropylotrimetoksylan oraz N-fenylaminopropylotrimetoksylan.

Przeprowadzone badania wykazały, że tylko N-metyloaminopropylotrimetoksylan (MAPTMS) tworzy z bromkiem miedzi(II) aktywny układ katalityczny i zastosowano go do procesu heterogenizacji. Niestety, heterogenizacja (przez silanizację żelu krzemionkowego i kompleksowanie Cu(II)) układu z użyciem tego ligandu nie dała aktywnego układu katalitycznego. Dopiero zastosowanie dodatkowego (nadmiaru) aminosilanu doprowadziło do otrzymania PPO.

Ze względu na brak aktywności heterogenicznego układu katalitycznego ( $\text{CuBr}_2\text{-MAPTMS-SiO}_2$ ), cel pracy został zmieniony na (wyczerpujące) badania aktywności katalitycznej układów  $\text{CuX}_2\text{-aminosilan}$  (gdzie  $X = \text{Br, Cl}$ ) oraz  $\text{CuO-HBr-aminosilan}$ , gdzie  $\text{Br/Cu} > 2$  wobec ligandu MAPTMS w polimeryzacji 2,6-DMF oraz określenie optymalnych warunków ich działania w tej polireakcji, gdyż układ taki nie został do tej pory opisany w literaturze.

Praca doktorska składa się z części literaturowej oraz części doświadczalnej podzielonej na część A i część B, w której omówiono użyte metody badawcze oraz osobno dla każdej części, metodykę procesu otrzymywania i oczyszczania polimeru.

W części literaturowej przedstawiono opisane w literaturze monomery stosowane do syntezy poli(tlenku fenylenu), sposoby prowadzenia polimeryzacji utleniającej 2,6-DMF oraz spis stosowanych układów katalitycznych (w tym aktywność wybranych) – także w ujęciu chronologicznym i mechanizm jego otrzymywania. Przedstawiono pokrótce inne metody otrzymywania PPO oraz scharakteryzowano jego właściwości, modyfikacje, zastosowanie i produkcję na świecie. Część literaturową zakończono podsumowaniem przedstawionego w literaturze sposobu i mechanizmu polimeryzacji 2,6-DMF do PPO.

W części doświadczalnej A, zbadano aktywność katalityczną (w polimeryzacji 2,6-DMF do PPO) układu  $\text{CuBr}_2\text{-L}$ , gdzie L stanowiły wytypowane ligandy aminosilanowe, spośród których tylko N-metyloaminopropylotrimetoksylan utworzył z bromkiem miedzi(II) aktywny układ katalityczny i zastosowano go do dalszych badań.

Stosując  $\text{CuX}_2\text{-MAPTMS}$  jako układ katalizujący polimeryzację 2,6-DMF, określono wpływ przeciwjonu X, gdzie  $X = \text{Br}, \text{Cl}$ , stężenia 2,6-dimetylofenolu, stosunku molowego N/Cu, czasu polimeryzacji, rodzaju i składu mieszaniny rozpuszczalników (toluen, toluen–metanol, toluen–etanol, acetonitryl, dichlorobenzen) na proces otrzymywania PPO. Zbadano także aktywność heterogenicznego układu katalitycznego  $\text{CuBr}_2\text{-MAPTMS-SiO}_2$ .

Otrzymane produkty scharakteryzowano metodą analizy elementarnej (C, H) – w tym oznaczono zawartość  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  w polimerze. Strukturę PPO potwierdzono badaniami spektroskopowymi ( $^1\text{H NMR}$ , IR). Za pomocą spektroskopii IR potwierdzono strukturę krzemoorganicznej pozostałości w PPO. Polimer scharakteryzowano wykonując badania termiczne (DSC, TGA), chromatograficzne (GPC) oraz metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Ponadto, wykonano badania spektroskopowe metodą UV-Vis w bezwodnym alkoholu etylowym następujących układów: N-metyloaminopropylotrimetoksylan,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2\text{-MAPTMS}$ ,  $\text{CuBr}_2\text{-2,6-DMF}$ ,  $\text{CuBr}_2\text{-MAPTMS-2,6-DMF}$ , które pozwoliły określić bieg aktywacji polimeryzacji wobec badanego układu katalitycznego. Metodę UV-Vis wykorzystano także do oznaczenia ilości powstającego produktu ubocznego polireakcji, tj. krystalicznego 3,3',5,5'-tetrametylodifenochinonu (TMDCh).

Na podstawie wykonanych w części A badań stwierdzono, że układ katalityczny  $\text{CuX}_2\text{-MAPTMS}$ , gdzie  $X = \text{Br}, \text{Cl}$ , jest selektywny w kierunku syntezy PPO (< 0,7 % wag. TMDCh) i oparty na  $\text{CuBr}_2$  w porównaniu do  $\text{CuCl}_2$  pozwala otrzymać polimer z większą wydajnością i o większej masie molowej (do  $M_w = 49\,400$  g/mol). Dlatego dalsze badania prowadzono wobec układu  $\text{CuBr}_2\text{-MAPTMS}$ .

Zarówno z wydłużeniem czasu polimeryzacji oraz wzrostem stosunku molowego N/Cu notowano wzrost wydajności i  $M_w$  PPO.

Z kolei ze wzrostem stężenia wag. monomeru z 3,2 % wag. do 25,1 % wag. (stosunek molowy 2,6-DMF/Cu = 50–500), obserwowano zmniejszenie wydajności syntezy PPO z 74,1 % wag. do 9,8 % wag.,  $M_w$  z 39 800 do 3 000 g/mol i dyspersji z 3,9 do 1,4. Jednocześnie obserwowano wzrost oznaczonego TMDCh, z 0,055 do 0,287 % wag.

Wydajność polireakcji zależała od zastosowanego rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalników i zmieniała się (zmniejszała) następująco: toluen–metanol > toluen > toluen–etanol > acetonitryl. W dichlorobenzenie stwierdzono jedynie śladowe ilości PPO.

Stwierdzono także, że użyty aminosilan (MAPTMS) wiąże (poprzez reaktywne grupy alkoksylowe) powstającą w procesie wodę ( $\text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{R-OH}$ ), zwiększając tym samym aktywność układu katalitycznego, co prowadzi do jego przekształcenia

w związek krzemoorganiczny (Si-O-Si) – mogący stanowić napelniaacz PPO, i wytworzenia tym samym kompozytu polimerowego na osnowie PPO. Zdyspergowane cząstki krzemoorganiczne (0,5–3,5 % wag. Si tj. 1–7,5 % wag. SiO<sub>2</sub>) charakteryzowały się sferycznym kształtem i rozmiarem nanometrowym.

Badania spektroskopowe wykazały, że oddziaływanie ligandu aminosilanowego powoduje efekt przesunięcia gęstości elektronów z atomu miedzi na ligand, skutkujące zwiększeniem elektrofilowości Cu<sup>2+</sup>, czyniąc go bardziej podatnym na atak i aktywację 2,6-DMF, co jest pierwszym etapem polimeryzacji 2,6-DMF.

Część doświadczalną B poświęcono badaniom tego samego układu katalitycznego, ale halogenek miedzi wytworzono z CuO i HBr, gdzie stosunek molowy Br/Cu > 2. Zbadano wpływ stosunku molowego 2,6-DMF/Cu, gdzie N/Cu/Br = const., udziału wag. CuO–HBr, stosunku molowego N/Cu oraz nadmiaru HBr (anionów Br<sup>-</sup>) na polimeryzację 2,6-DMF.

Badania prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie była to synteza (w tym optymalizacja) procesu otrzymywania oligomerów tlenku fenylenu. Z kolei w drugim, prowadzono badania syntezy polimeru. Dlatego też, polimeryzację 2,6-DMF wobec CuO–HBr–MAPTMS prowadzono w toluenie lub alkoholu (metanol, etanol) lub mieszaninie toluen–alkohol.

Otrzymane oligomery/polimery scharakteryzowano metodami chromatograficznymi (GPC) i termicznymi (DSC, TGA) oraz oznaczono zawartość powstającego chinonu, TMDCh (UV-Vis).

Porównano krzemoorganiczną pozostałość w polimerze w zależności od zastosowanej metody syntezy i oczyszczania PPO oraz reaktywność układu CuBr<sub>2</sub>–MAPTMS i CuO–HBr–MAPTMS, a na końcu rozdziału przedstawiono porównanie aktywności wytworzonych układów katalitycznych z układami opisanymi w literaturze oraz zaproponowano mechanizm polimeryzacji 2,6-DMF w kierunku syntezy PPO.

Z badań przedstawionych w części B wynika, iż ze zmniejszeniem stosunku molowego 2,6-DMF/Cu = 300–20, gdzie N/Cu/Br = 81,5/1/5,4 podczas polimeryzacji 2,6-DMF katalizowanej przez CuO–HBr–MAPTMS w etanolu, rośnie wydajność syntezy oligomeru tlenku fenylenu z ok. 13 do ok. 88 % wag. PPO, M<sub>w</sub> z 5 800 do 10 600 g/mol i współczynnik M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (1,8–2,8). Oznaczono przy tym do 0,4 % wag. TMDCh.

Zanotowano także, iż ze wzrostem stężenia wag. CuO–HBr z 1,4 % wag. do 7,8 % wag. rośnie wydajność syntezy oligomerów z ok. 13 do 92 % wag. oraz chinonu, z 0,4 do 1,89 % wag.

Na polimeryzację 2,6-DMF wpływa zarówno rozpuszczalnik, jak i skład mieszaniny rozpuszczalników. Alkohol etylowy jako medium polimeryzacji 2,6-DMF umożliwia otrzymanie oligomeru z większą wydajnością i o większej  $M_w$ , w porównaniu do alkoholu metylowego. Zaobserwowano, że komponując skład rozpuszczalników (etanol, toluen) wpływa się na wydajność i masę molową polimeru. Umożliwia to regulację masy molowej i wydajności otrzymywanego PPO. Jednak udział ten powinien być każdorazowo dobrany w zależności od stężenia i składu molowego układu katalitycznego w układzie polimeryzacyjnym.

Zarówno aminosilan (stosunek molowy N/Cu), jak i nadmiar HBr (jony  $\text{Br}^-$ ; stosunek molowy Br/Cu) wpływają m.in. na zwiększenie wydajności procesu otrzymywania oligomerów tlenku fenylenu, jak i PPO. Jednak dla CuO–HBr–MAPTMS istnieje optymalny stosunek molowy 2,6-DMF/Cu, N/Cu i Br/Cu zależny od składu układu katalitycznego i mieszaniny polireakcyjnej.

Przedstawiono porównanie aktywności zastosowanych w pracy układów katalitycznych, z którego wynika, że bardziej aktywnym i stabilnym – w podobnych warunkach procesu, jest układ CuO–HBr–MAPTMS. Pozwala uzyskać większą wartość TON (ilość cykli katalitycznych), TOF (częstotliwość cykli katalitycznych) i produktywność, w porównaniu do CuBr<sub>2</sub>–MAPTMS. Ponadto, CuO–HBr–MAPTMS wytwarza się w sposób prosty przed syntezą, a proces biegnie w krótszym czasie i przy wielokrotnie mniejszym stosunku molowym N/Cu (mniejsze stężeniu kosztownego aminosilanu).

Korzystniej jest także wytwarzać oligomery tlenku fenylenu ( $M_w < 10\ 000$  g/mol; stosowane jako dodatki poprawiające właściwości m.in. mechaniczne, polimerów termoplastycznych i termoutwardzalnych) stosując bardziej aktywny i stabilny CuO–HBr–MAPTMS, wobec którego proces biegnie w etanolu (tańszy i bardziej ekologiczny rozpuszczalnik). Co więcej, porównując polimery o zbliżonej masie molowej otrzymane w podobnych warunkach polireakcji stwierdzono, iż wobec CuO–HBr–MAPTMS proces biegnie, m.in. przy większym stosunku molowym 2,6-DMF/Cu i mniejszym N/Cu, przy jednocześnie większej reaktywności układu.

Większa dyspersja mas molowych polimerów otrzymanych wobec CuO–HBr–MAPTMS wskazuje, że etap rekombinacji makrocząsteczek, prowadzący do syntezy PPO o większej masie molowej biegnie już podczas etapu konsumpcji monomeru i tworzenia oligomerów. Procesy te zachodzą dla tego układu katalitycznego szybciej niż dla CuBr<sub>2</sub>–MAPTMS.

Polimeryzacja 2,6-DMF wobec  $\text{CuBr}_2\text{-MAPTMS}$  biegnie przede wszystkim w etapie, w którym zachodzi przereagowanie monomeru do oligomeru, z wyłączeniem etapu rekombinacji makrocząsteczek do większej  $M_w$ .

Nadmiar wody wprowadzanej z HBr i powstającej podczas procesu, powoduje dezaktywację układu katalitycznego, prowadząc do zahamowania reakcji sprzęgania C-O i zwiększając ilość powstającego chinonu, nawet do 7,5 % wag.

Sposób prowadzenia polimeryzacji 2,6-DMF i oczyszczania poli(tlenku fenylenu) wpływa na ilość krzemoorganicznej pozostałości w polimerze, która może być traktowana jako napelniacz i umożliwia regulację jego zawartości. Zastosowanie toluenu jako środowiska polimeryzacji i mieszaniny woda–kwas octowy na etapie oczyszczania produktu przyczynia się do wzrostu pozostającego w PPO związku krzemoorganicznego (0,5–3,5 % wag. Si tj. 1–7,5 % wag.  $\text{SiO}_2$ ). Natomiast prowadząc polireakcje w toluenie, etanolu lub mieszaninie ww. rozpuszczalników i nie stosując układu woda–kwas octowy, zaobserwowano, że w PPO pozostaje mniej cząstek krzemoorganicznych, 0,25 % wag. Si (0,5 % wag.  $\text{SiO}_2$ ) – w toluenie, 0,7 % wag. Si (1,5 % wag.  $\text{SiO}_2$ ) – w alkoholu etylowym.

Na podstawie porównania wytworzonych układów katalitycznych z układami opisanymi w literaturze (w tym patentowej) stwierdzono, że lokuje się w grupie układów o średniej aktywności.

Biorąc pod uwagę dane literaturowe, nie można jednoznacznie stwierdzić jaki jest mechanizm polimeryzacji 2,6-DMF. Dlatego zaproponowano zarówno rodnikowy mechanizm, jak i jego jonowy odpowiednik, tłumacząc aktywującą rolę jonów  $\text{Br}^-$ .

Bardziej prawdopodobny wydaje się być jednak mechanizm rodnikowy. Wprowadzenie do środowiska polireakcji nadmiaru HBr, pozwoliło na zaprezentowanie mechanizmu polimeryzacji, w którym etap wytwarzania rodnika „C” biegnie zgodnie z polireakcją ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*), zaś co jest specyfiką syntezy PPO, to rodnik „O” powstający w reakcji układu katalitycznego Cu(II) z 2,6-DMF. Dzięki temu obydwie formy układu katalitycznego tj.  $\text{Cu}^{1+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , są aktywne podczas procesu, co sprzyja wzrostowi jego aktywności.