

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH
INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH

Marcin Szczepański

*Synteza poli(tlenku propylenu)
o zwiększonej masie cząsteczkowej
do otrzymywania poliuretanów*

Praca doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Zbigniew Grobelny, prof. UŚ

Katowice 2013

Imię i nazwisko autora rozprawy	mgr Marcin Szczepański
Imię i nazwisko promotora rozprawy	prof. UŚ dr hab. inż. Zbigniew Grobelny
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	WliNoM / Instytut Nauki o Materiałach
Dziedzina naukowa	Nauki Techniczne
Dyscyplina naukowa	Inżynieria Materiałowa
Tytuł pracy	Synteza poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej do otrzymywania poliuretanów

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie us.edu.pl oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

DATA 08.05.2013 PODPIS AUTORA

Składam podziękowania promotorowi

Panu dr hab. inż.. Zbigniewowi Grobelnemu, prof. UŚ

za pomoc przy przygotowywaniu rozprawy doktorskiej

Marcin Szczepański

Praca była współfinansowana
z grantu rozwojowego

NCBiR R050020 04/2008

SPIS TREŚCI

I STRESZCZENIE	7
II PRZEGLĄD LITERATURY	9
1. Wstęp	10
2. Otrzymywanie polieterów liniowych	12
2.1. Polimeryzacja anionowa	14
2.2. Polimeryzacja kationowa	22
2.3. Polimeryzacja koordynacyjna	26
3. Synteza polieterów silnie rozgałęzionych i gwiazdzistych	28
4. Synteza polieterów usieciowanych do zastosowań w medycynie	36
5. Przemysłowe metody otrzymywania oligoetero-polioli jako półproduktów do syntezy poliuretanów	37
5.1. Ogólna charakterystyka oligoetero-polioli oraz poliuretanów	37
5.2. Technologiczne aspekty produkcji oligoetero-polioli	45
III CEL PRACY	52
IV TEZA PRACY	54
V CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	56
1. Odczynniki	57
2. Synteza inicjatorów i polimeryzacja	58
3. Metody analizy otrzymanych polimerów	60
VI WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	61
1. Określenie przebiegu polimeryzacji tlenu propylenu w obecności wybranych inicjatorów anionowych oraz charakterystyka otrzymanych produktów	62
1.1. Wodorotlenek potasu	62
1.2. Sól monopotasowa glikolu dipropylenowego	76
1.3. Sól dipotasowa glikolu dipropylenowego	79
2. Synteza poli(tlenu propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej przy użyciu soli dipotasowych różnych glikoli	86
2.1. Sole dipotasowe 1,2-propandiolu, 2,3-butandiolu, 1,3-butandiolu, 2,4-pentandiolu i 2,5-heksandiolu	86
2.2. Sole dipotasowe glikolu dipropylenowego i tripropylenowego	88
VII WNIOSKI	91
VIII LITERATURA	94
IX DOROBK NAUKOWY	102

I. STRESZCZENIE

Oligoetero-poliiole są ważnymi polimerami stosowanymi w praktyce przemysłowej jako półprodukty do otrzymywania poliuretanów, które znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, m. in. w przemyśle meblowym, samochodowym, obuwniczym oraz w budownictwie. Oligoetero-poliiole produkowane są na skalę przemysłową w masie, w temperaturze powyżej 100 °C i pod zwiększonym ciśnieniem. Oligoetero-diole powstają głównie w polimeryzacji tlenku propylenu w obecności KOH i glikolu 1,2-propylenowego. Poddane reakcji z diizocyjanianami służą do otrzymywania elastomerów poliuretanowych. Oligoetero-triole lub tetrole wytwarzane są w przemyśle w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej KOH z dodatkiem odpowiednio, gliceryny lub pentaerytrytolu. W reakcjach z diizocyjanianami tworzą one poliuretany usieciowane, które służą do produkcji elastycznych pianek (materace) lub sprężystych włókien (wykładziny dywanowe).

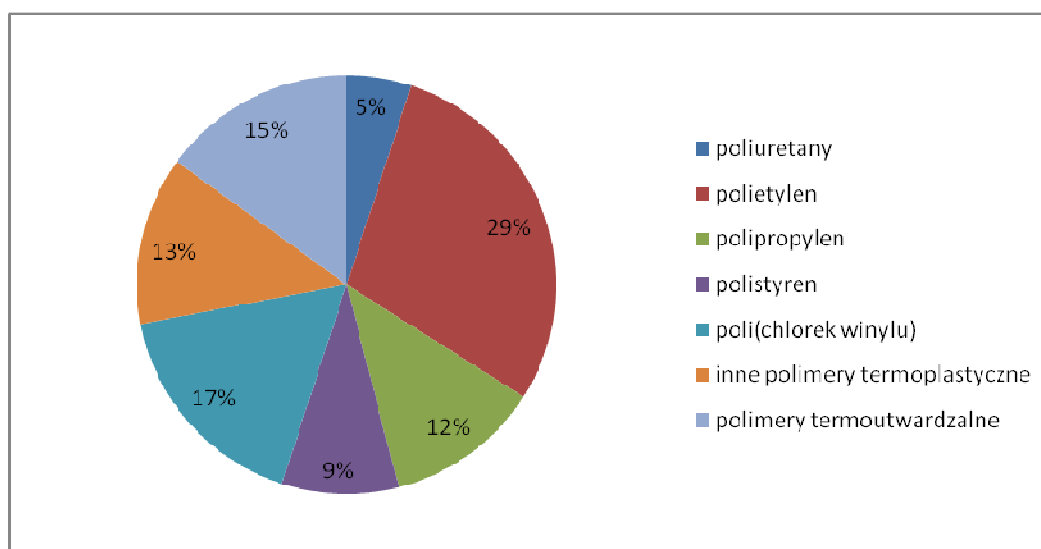
Właściwości fizyko-mechaniczne poliuretanów zależą w dużym stopniu m. in. od mas cząsteczkowych oligoetero-polioli i są lepsze gdy przekraczają one wartość 4 000. W niniejszej pracy otrzymano linowe polimery tlenku propylenu o wyższych masach cząsteczkowych zawierające potencjalnie dwie terminalne grupy hydroksylowe, które mogą służyć do otrzymywania elastomerów poliuretanowych. W polimeryzacji tlenku propylenu prowadzonej w łagodnych warunkach, tzn. w temperaturze pokojowej, pod normalnym ciśnieniem w obecności KOH, w roztworze tetrahydrofuranu zsyntezowano polieter o masie cząsteczkowej równej 9 000. Dodatek makrocyclicznych ligandów, takich jak eter 18-korona-6 lub kryptand C222 skutkował zmniejszeniem masy cząsteczkowej polimerów. Zastosowanie w charakterze inicjatorów dipotasowych soli glikolu di- lub tripropylenowego aktywowanych ligandem 18-korona-6 prowadziło natomiast do otrzymania polimerów składających się z dwóch frakcji o masach cząsteczkowych 8 600 i 28 000. Należy podkreślić, że dotychczas nie udało się otrzymać na drodze polimeryzacji jonowej poli(tlenku propylenu) o tak wysokiej masie cząsteczkowej. Badania nad syntezą są nadal prowadzone i będą kontynuowane w celu otrzymania elastomerów poliuretanowych o korzystniejszych właściwościach mechanicznych od produkowanych obecnie.

II. PRZEGLĄD LITERATURY

1. WSTĘP

Chemia polimerów jest stosunkowo młodą dyscypliną nauki, która rozwija się intensywnie od niespełna stu lat. Polimery syntetyczne są interesującymi materiałami, znajdującymi obecnie szeroki wachlarz zastosowań w wielu dziedzinach gospodarki i życia codziennego. Wystarczy rozejrzeć się, aby dostrzec, że polimery są właściwie wszechobecne i trudno byłoby wyobrazić sobie bez nich współczesny świat. Jest to możliwe dzięki ich różnorodnym właściwościom fizyko-chemicznym, które nadają tym materiałom szczególne znaczenie aplikacyjne.

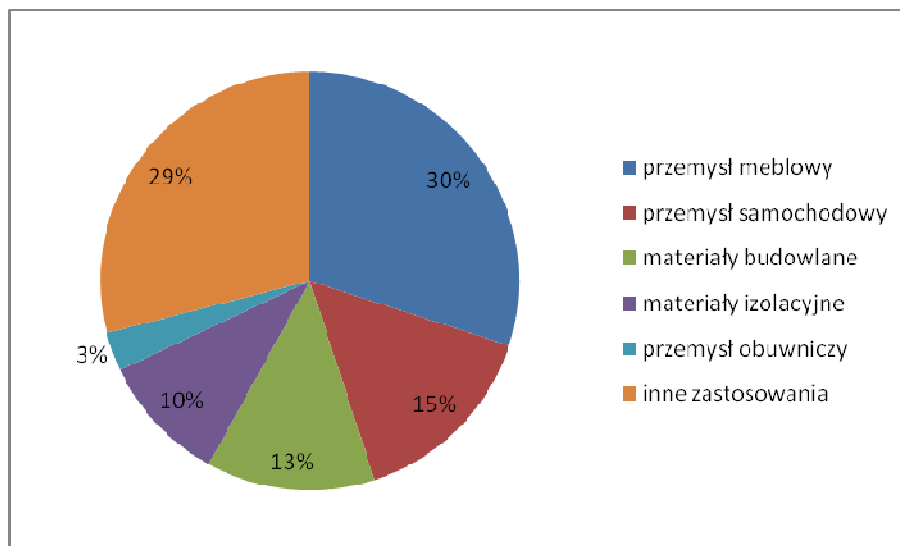
Poniższy diagram obrazuje udziały najważniejszych polimerów w światowej produkcji tworzyw sztucznych [1].



Najważniejsze znaczenie mają trzy polimery, to jest polietylen, polipropylen i poli(chlorek winylu). Jednymi z ważniejszych polimerów, ze względu na ich szerokie zastosowanie, są poliuretany. Prace nad syntezą poliuretanów podjął Bayer [2] w 1937 r. w Niemczech, inicjując w ten sposób rozwój nowej metody syntezy polimerów, a mianowicie poliaddycji. Produkcja poliuretanów w stosunku do innych polimerów jest stosunkowo mała, jednak ciągle wzrasta i w 2012 r. osiągnęła wielkość kilkunastu milionów ton.

Poliuretany stosowane są głównie w przemyśle meblowym. Około 30% produkcji przeznaczana jest do wytwarzania materaców z elastycznych pianek. Pianki giętkie i półgiętkie używane są szeroko w przemyśle samochodowym do produkcji foteli i zderzaków oraz izolatorów akustycznych. Sztywne pianki poliuretanowe znalazły zastosowanie jako izolatory termiczne w lodówkach, chłodniach i budynkach mieszkalnych oraz w przemyśle spożywczym

i chemicznym. Elastomery poliuretanowe są natomiast używane w przemyśle obuwniczym a także do produkcji rur, opon, nieprzemakalnych płaszczy i włókien, oraz w wielu innych specyficznych dziedzinach, np. w kardiochirurgii. Różnorodność zastosowań prezentuje poniższy rysunek [1].



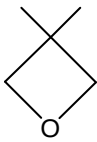
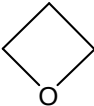
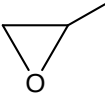
Do syntezy poliuretanów stosowane są dwa rodzaje substratów, a mianowicie oligoetero-poliiole (rzadziej oligoestro-poliiole), czyli liniowe lub gwiazdziste polimery, zawierające w makrocząsteczkach kilka grup hydroksylowych (od 2 do 8) oraz diizocyjaniiny. Do otrzymywania usieciowanych pianek poliuretanowych (giętkich lub sztywnych) wykorzystuje się oligoetero-poliiole, zawierające 3-8 grup OH [3]. Syntezę elastomerów poliuretanowych prowadzi się natomiast z udziałem oligoetro-dioli, które zawierają w makrocząsteczkach 2 grupy OH [4]. Otrzymane na ich bazie poliuretany mają wówczas budowę liniową i charakteryzują się bardzo dużą elastycznością, która związana jest z tworzeniem się wiązań wodorowych oraz stosunkowo wysoką masą cząsteczkową oligoetero – dioli w zakresie 2000-4000. Zwiększenie ich masy cząsteczkowej korzystnie wpływa na elastyczność poliuretanów oraz poprawia inne parametry fizyko-mechaniczne, m. in. odporność na zerwanie i udarność [1].

2. OTRZYMYWANIE POLIETERÓW LINIOWYCH

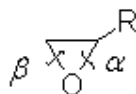
Polietera są ważną grupą polimerów z względu na interesujące właściwości fizykochemiczne. Generalnie są odporne na hydrolizę i utlenianie. Degradacja pod wpływem silnych kwasów następuje dopiero w podwyższonej temperaturze, podobnie jak degradacja utleniająca. W łańcuchach polieterów występują mery o strukturze $-R-O-$, gdzie R składa się z co najmniej dwóch grup metylenowych, lub też z pierścienia alifatycznego lub aromatycznego. Z uwagi na możliwość istnienia różnych podstawników występuje duża liczba znanych polieterów, jednak niewiele z nich znalazło praktyczne zastosowanie. Do najważniejszych należą: poli(tlenek etylenu), poli(tlenek propylenu), poli(epichlorohydryna), poli(tetrahydrofuran) i poli[3,3-bis(chlorometylo)oksetan].

Polietera otrzymywane są na drodze polimeryzacji jonowej (anionowej i kationowej) lub polimeryzacji koordynacyjnej cyklicznych tlenków. Reaktywność monomerów zależy w dużym stopniu od wielkości ich pierścienia (tabela 1) [5]. Związki zawierające pierścień oksiranowy wyróżniają się dużą reaktywnością spośród innych cyklicznych tlenków. Spowodowane jest to silnymi naprężeniami występującymi w trójcłonowym pierścieniu.

Tabela 1. Naprężenia w pierścieniach cyklicznych tlenków

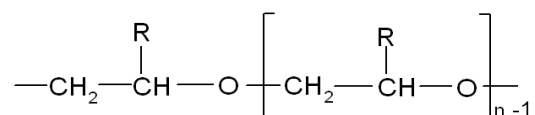
Monomer	Naprężenie pierścienia [kJ/mol]
	23
 i 	107
 i 	114

Istnieją dwa możliwe kierunki otwarcia monopodstawionego pierścienia oksiranowego, to jest w pozycji α lub β (schemat 1) [6].



Schemat 1. Kierunki otwarcia monopodstawionego pierścienia oksiranowego w pozycji α lub β

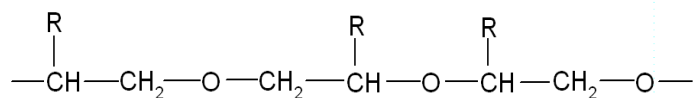
Otwarcie typu β występuje przeważnie w przypadku użycia inicjatorów anionowych [6]. Polimer utworzony w takiej reakcji ma zazwyczaj regularną budowę z połączeniami typu głowa-ogon (schemat 2).



Schemat 2. Struktura polimeru z połączeniami głowa – ogon

Wyjątek stanowi polimeryzacja anionowa tlenku styrenu, w której powstają łańcuchy o budowie nieregularnej [7].

W przypadku zastosowania inicjatorów kationowych występuje otwarcie pierścienia zarówno w pozycji β jak i α . Polimer taki zawiera, obok połączeń regularnych głowa-ogon, również nieregularne połączenia typu głowa-głowa lub ogon-ogon (schemat 3).



Schemat 3. Struktura polimeru z połączeniami typu głowa-głowa lub ogon-ogon

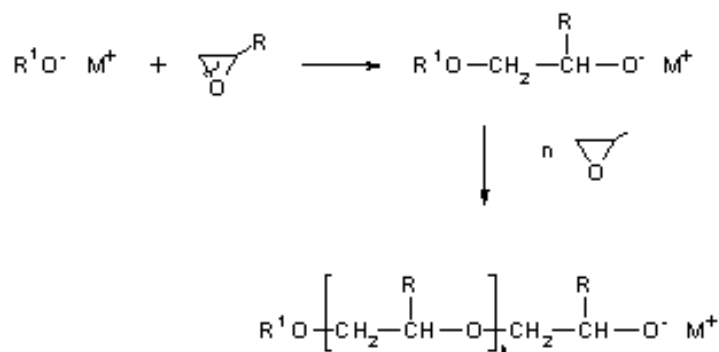
Wyjątek stanowi kationowa polimeryzacja tlenku 3,3-dimetylobutyleny, która prowadzi do powstawania wyłącznie regularnych połączeń głowa-ogon [8].

2.1. Polimeryzacja anionowa

Najczęściej stosowanymi inicjatorami anionowej polimeryzacji oksiranów są wodorotlenki i alkoholany metali alkalicznych [5]. Pierwszą polimeryzację tlenku propylenu przeprowadzono w 1927 r. [6], która zachodziła wobec 50% roztworu wodorotlenku potasu (KOH). Po upływie kilkunastu dni otrzymano mieszaninę dimeru, trimeru oraz tetrameru.

Do inicjowania polimeryzacji stosowano następnie sproszkowany KOH, uzyskując polimery o masie cząsteczkowej rzędu 5000 [6-11].

Polimeryzację tlenku propylenu oraz innych monopodstawnikowych oksiranów, jak etery glicydylowe badano również w obecności alkohololanów potasu [12-14]. Wykazano, że otwarcie pierścienia następuje w pozycji β w wyniku nukleofilowego ataku anionu alkosylanowego na węgiel grupy CH_2 w pierścieniu oksiranowym. W efekcie otwarcia pierścienia powstaje cząsteczka z grupą początkową, pochodzącą od inicjatora oraz alkoholową grupą końcową, stanowiącą centrum wzrostu łańcucha (schemat 4) [15].



gdzie: R: CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$

R^1 : H, CH_3 , C_2H_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9$

M^+ : Na^+ , K^+

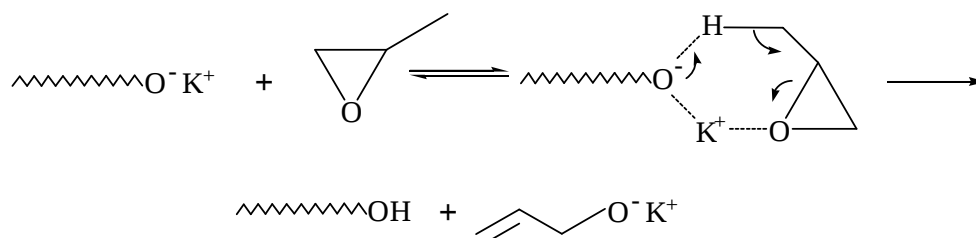
Schemat 4. Przebieg anionowej polimeryzacji monopodstawionych oksiranów w obecności alkohololanów metali alkalicznych.

Zaobserwowano, że szybkość polimeryzacji zależy od rodzaju zastosowanego inicjatora i zmniejsza się w szeregu [16].



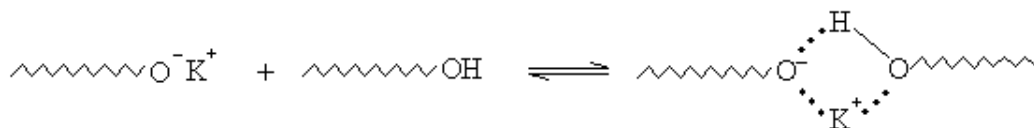
W dalszych badaniach stwierdzono, że *t*-butanolan potasu, który otrzymano w sposób konwencjonalny, tj. w reakcji *t*-butanolu z metalicznym potasem, zawiera *t*-butanol [17]. Powodowało to solwatację alkoholanu, co wpływało z kolei na obniżenie aktywności inicjatora. Ograniczenie ilości alkoholu w mieszaninie reakcyjnej zwiększało szybkość polimeryzacji szeregu oksiranów, takich jak tlenek propylenu [18], eter butylovo-glicydyłowy [19] lub eter fenylovo-glicydyłowy [20].

Po zbadaniu kinetyki wymienionych polimeryzacji odkryto nieliniowy przebieg półlogarytmicznej zależności konwersji monomeru w funkcji czasu. Efekt ten przypisano skutkom ubocznej reakcji przeniesienia łańcucha na monomer, w wyniku której powstawały makrocząsteczki zakończone grupami hydroksylowymi (schemat 5).



Schemat 5. Reakcja przeniesienia łańcucha na monomer, zachodząca w anionowej polimeryzacji tlenku propylenu.

Takie polieteroalkohole tworzyły następnie asocjaty z aktywnymi centrami wzrostu łańcucha, w wyniku czego centrum zmniejszało swoją aktywność, co skutkowało zmniejszeniem szybkości wzrostu łańcucha (Schemat 6).

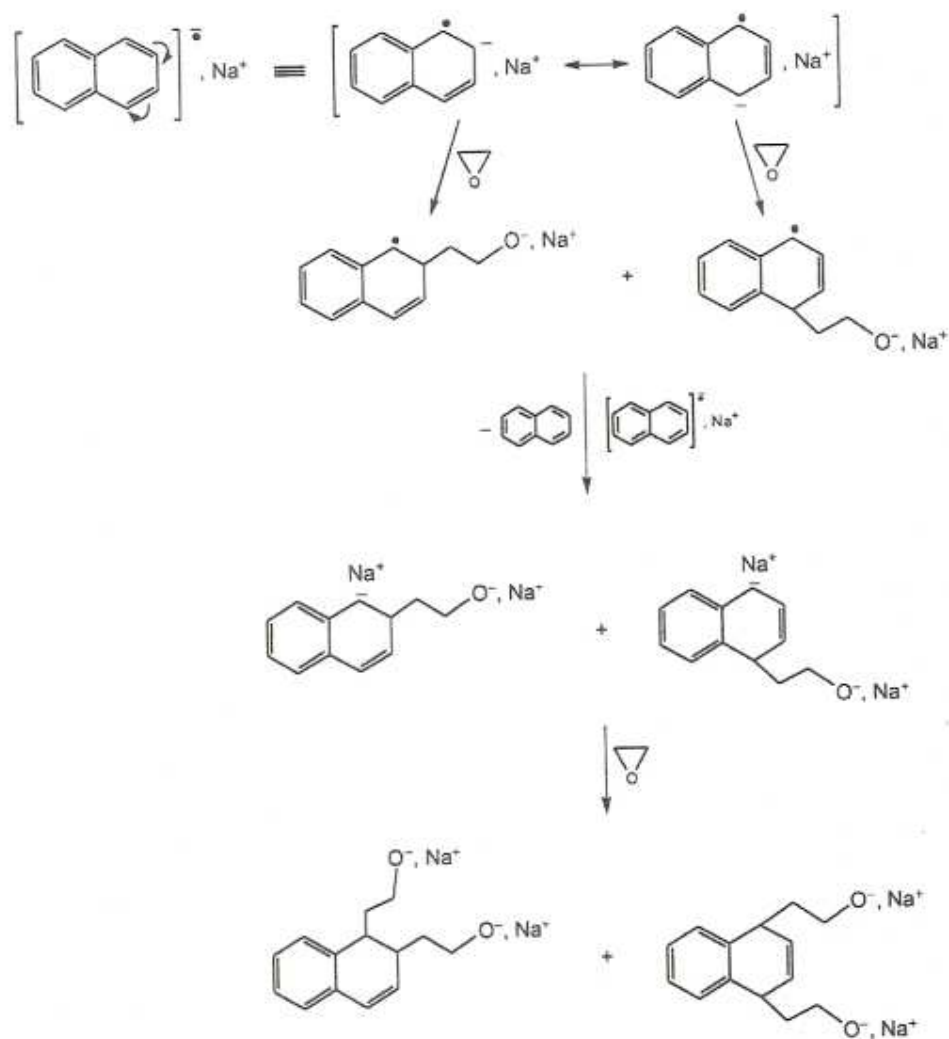


Schemat 6. Reakcja tworzenia asocjatu pomiędzy centrum wzrostu łańcucha i grupą hydroksylową.

Udało się ponadto wyprowadzić równanie opisujące zależność szybkości polimeryzacji od stężenia monomeru. Pozwoliło to na wyznaczenie po raz pierwszy stałych szybkości reakcji wzrostu i przeniesienia łańcucha na monomer [19,21].

Warto zwrócić uwagę, że w reakcji przeniesienia łańcucha na monomer przedstawionej na schemacie 5 powstaje nowy związek, a mianowicie alkohol z podwójnym wiązaniem

w cząsteczce. Związek ten staje się aktywnym inicjatorem polimeryzacji, co powoduje, że w układzie wzrasta liczba łańcuchów polimeru, nie zmienia się natomiast liczba centrów wzrostu łańcucha. Prowadzi to do zmniejszenia się masy cząsteczkowej polimeru. Efektywnym inicjatorem anionowej polimeryzacji oksiranów okazał się również naftalenidek sodu (schemat 7) [22,23].

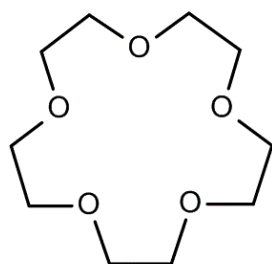


Schemat 7. Przebieg polimeryzacji tlenku etylenu inicjowanej naftalenidkiem sodu.

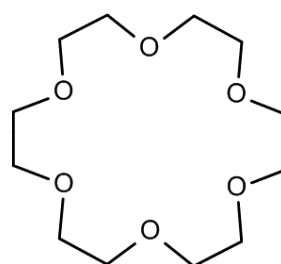
Warto zwrócić uwagę, że w reakcji tej naftalenidek sodu (rodnikooanion) nie przenosi elektronu na cząsteczkę monomeru, lecz zachowuje się jak nukleofil, przyłączając cząsteczkę monomeru.

Do inicjowania polimeryzacji oksiranów stosowano także alkalidy, czyli sole zbudowane z anionów metali alkalicznych i kationów metali kompleksowanych eterami koronowymi, na

przykład $K^-K^+(15\text{-korona-5})_2$ lub $K^-K^+(18\text{-korona-6})$ otrzymane w roztworach tetrahydrofuranu [24,25]. Na schemacie 8 przedstawiono pierścienie obu ligandów.



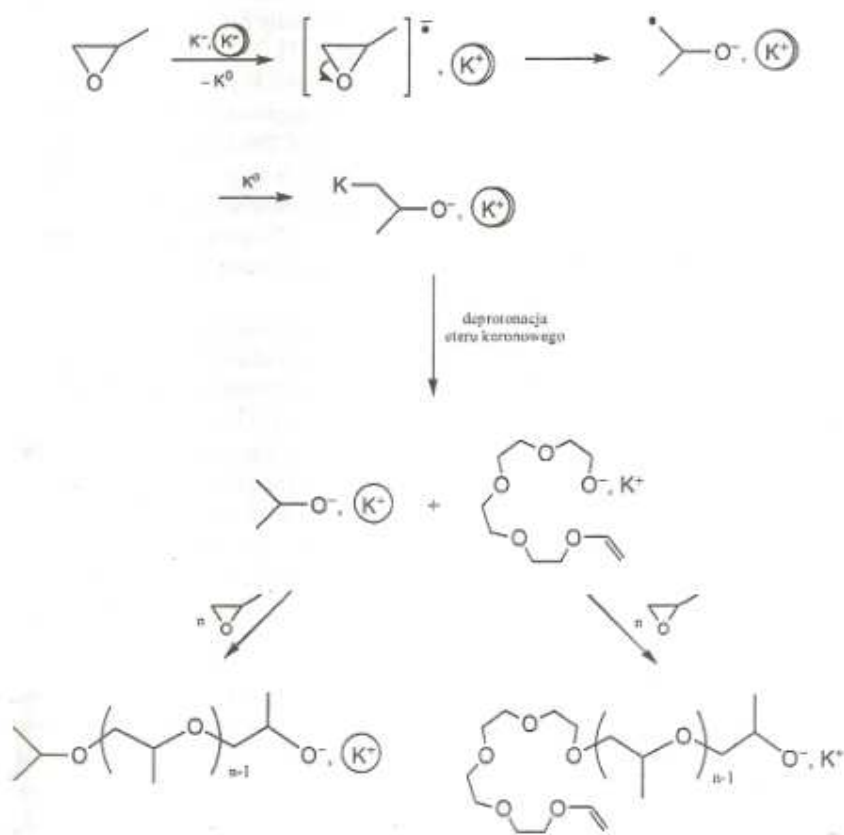
15-korona-5



18-korona-6

Schemat 8. Pierścienie eterów koronowych stosowanych do syntezy alkalidów.

Aniony potasu (K^-) reagują z monopodstawionymi oksiranami w wyniku przeniesienia jednego elektronu na pierścień oksiranowy lub podstawnik, co implikuje interesujący przebieg procesu inicjowania polimeryzacji. Stwierdzono również, że mechanizm inicjowania zależy w dużym stopniu od rodzaju podstawnika przy pierścieniu oksiranowym [26]. Na przykład, w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej alkalidem $K^-K^+(15\text{-korona-5})_2$ następuje przeniesienie elektronu z anionu potasu na pierścień oksiranowy monomeru z utworzeniem nietrwałego rodnikoanionu, który rozkłada się w wyniku otwarcia pierścienia w pozycji β (schemat 9) [27,28].

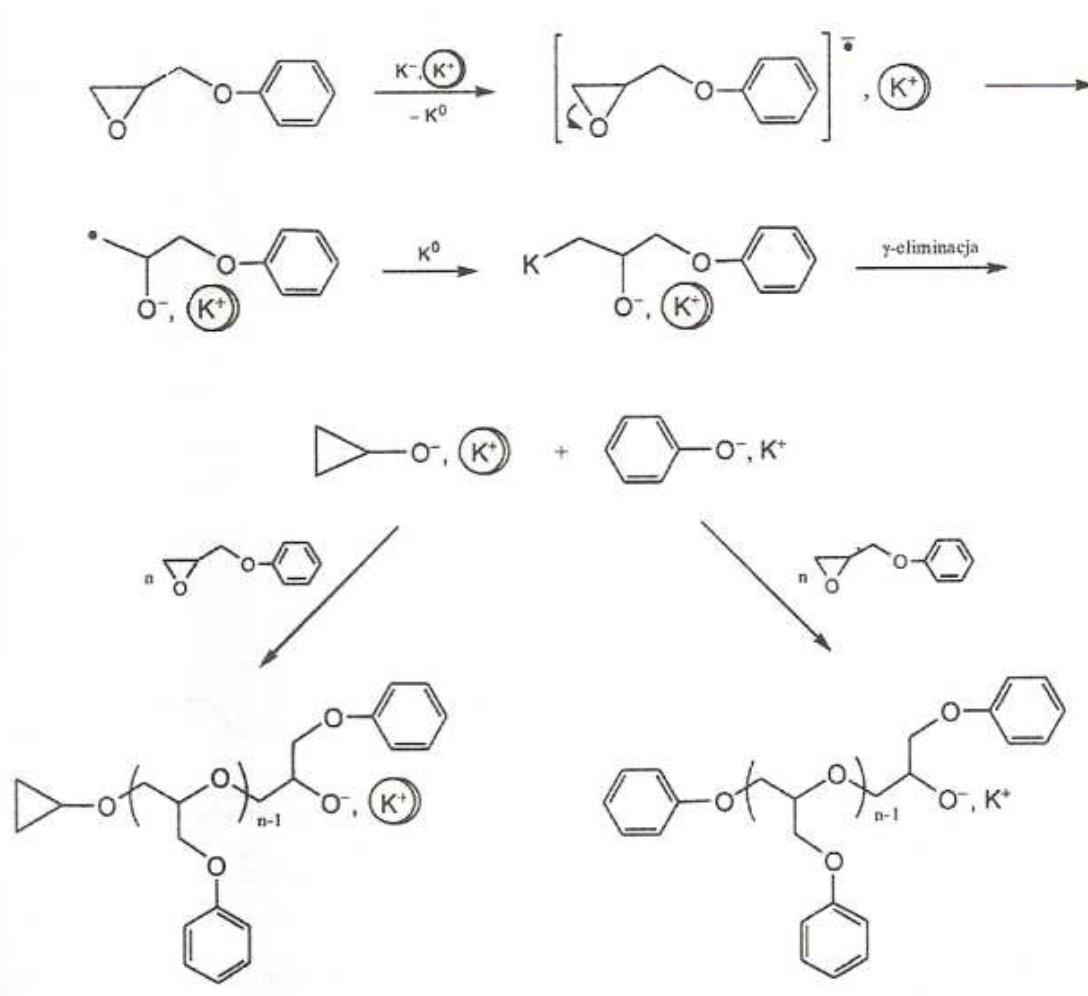


Schemat 9. Mechanizm inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu w obecności alkalidu $K^- K^+ (15\text{-korona-5})_2$

W reakcji tworzy się przejściowo potasoorganiczny alkohol, który deprotonuje eter koronowy powodując otwarcie jego pierścienia. Produktem tej reakcji jest eter winylowy pentaetylenowego glikolanu potasu. Związek ten, oraz izopropanolan potasu są właściwymi inicjatorami polimeryzacji tlenku propylenu.

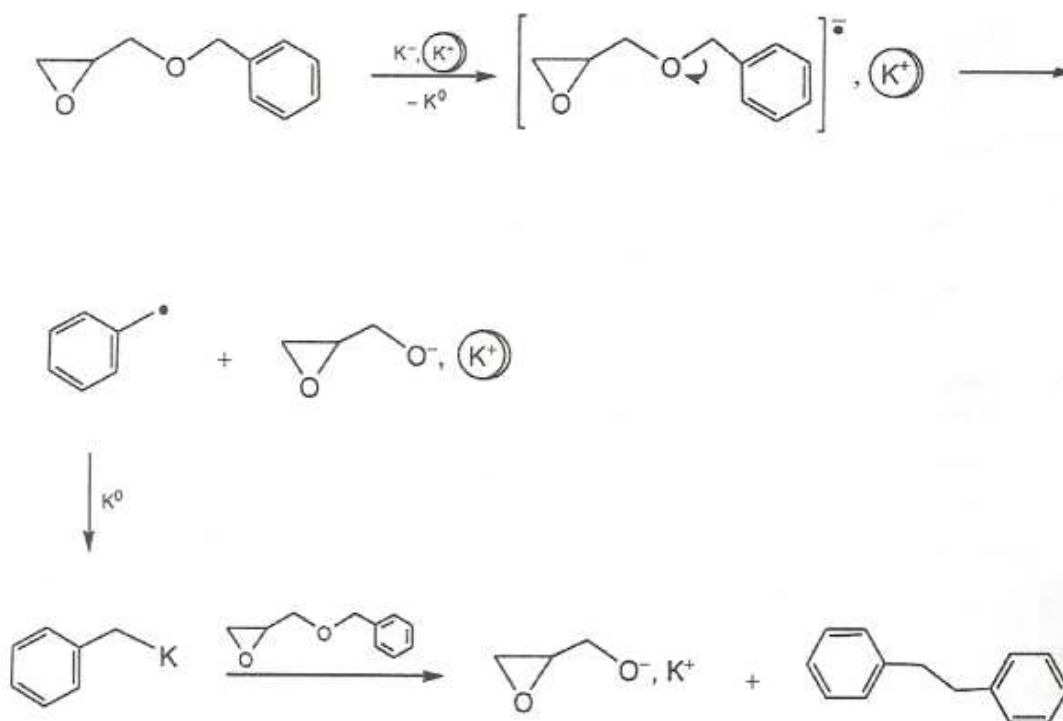
Analogiczny przebieg inicjowania przyjęto dla 3-butenylooksiiranu [29]. Odmienne natomiast pod działaniem anionów potasu otwierał się pierścień winylooksiiranu, a mianowicie w pozycji α [30]. W tym procesie tworzyły się głównie trzy izomeryczne glikolany dipotasowe z dwoma alifatycznymi wiązaniami podwójnymi i każdy z nich był zdolny do inicjowania polimeryzacji. Otwarcie pierścienia w pozycji α stwierdzono także w polimeryzacji fenylooksiiranu [30].

W przypadku eteru fenyloво-glicydyłowego pod działaniem anionów potasu otwarciu ulega pierścień oksiranowy, głównie w pozycji β [31]. Potasoorganiczny alkohol, który jest produktem tej reakcji, rozkłada się w wyniku γ -eliminacji do cyklopropanolanu potasu oraz fenolanu potasu i te związki stają się właściwymi inicjatorami polimeryzacji (schemat 10).



Schemat 10. Mechanizm inicjowania polimeryzacji eteru fenyloowo-glicydyłowego w obecności alkalidu $K^- K^+(15\text{-korona}5)_2$

Nieoczekiwany przebieg miała natomiast reakcja inicjowania polimeryzacji eteru benzyloowo-glicydyłowego [32]. Silnie naprężony pierścień oksiranowy w tym przypadku nie otwierał się pod działaniem anionów potasu, rozerwaniu ulegało natomiast liniowe wiązanie eterowe w podstawniku (schemat 11). Produktem tej reakcji był glicydolan potasu oraz benzylopotas, który reagował następnie z drugą cząsteczką monomeru, również rozrywając liniowe wiązanie eterowe.



Schemat 11. Mechanizm inicjowania polimeryzacji eteru benzylo-glicydylowego w obecności alkalicznego $K^- K^+ (15\text{-korona-5})_2$

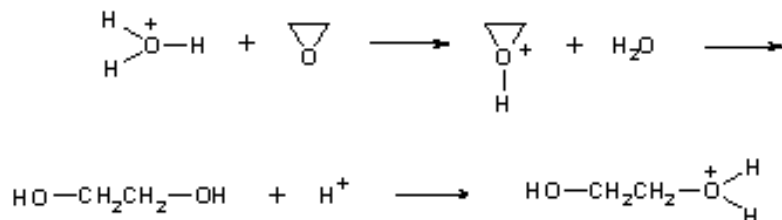
Wykazano następnie, że glicydolan potasu kompleksowany eterem koronowym inicjuje oligomeryzację eteru benzylo-glicydylowego, która prowadzi do cyklicznych produktów z różną ilością alkoholowych centrów aktywnych [33].

Do syntezy alkalicznych, zawierających aniony potasu najlepszy okazał się eter 15-korona-5 [25]. Umożliwił on otrzymanie względnie stabilnych roztworów w tetrahydrofuranie o wysokich stężeniach metalu rzędu 1 mol/dm^3 . Okazało się też, że jest on najbardziej odporny na destrukcję pod działaniem anionów potasu, co pozwoliło na stosowanie tego alkalicznego jako inicjatora polimeryzacji w temperaturze pokojowej.

Badając proces polimeryzacji tlenku etylenu w roztworze tetrahydrofuranu zaobserwowano zjawisko zwiększania się stałej szybkości wzrostu łańcucha wraz ze wzrostem długości łańcucha [34]. Efekt ten występował od momentu przyłączenia pierwszej cząsteczki monomeru do inicjatora z przeciwjonem K^+ do momentu, gdy stopień polimeryzacji osiągał wartość 6. Powyżej tej wartości cząsteczki monomeru przyłączały się ze stałą szybkością. Zjawisko to wyjaśniono rosnącą liczbą atomów tlenu w łańcuchu, który otaczał kation metalu pochodzący od inicjatora, tworząc strukturę przypominającą eter 18-korona-6 (schemat 12) [35].

2.2. Polimeryzacja kationowa

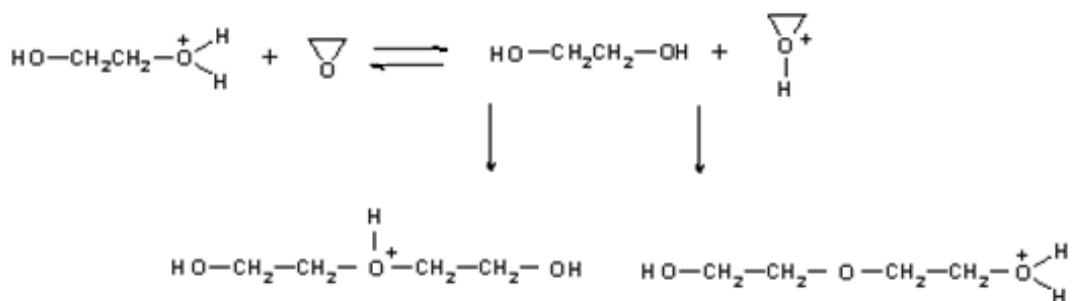
Przebieg polimeryzacji kationowej cyklicznych tlenków można przedstawić na przykładzie tlenku etylenu. Proces może zachodzić zgodnie z dwoma mechanizmami, które opisał Penczek w pracach [39,40]. Aktywacja monomeru zachodzi na drodze katalizowanej protonami reakcji kwaśnej hydrolizy tlenku etylenu, która prowadzi do powstania glikolu etylenowego (schemat 14).



(przeciwjon pominięto)

Schemat 14. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu w obecności kwasu protonowego i wody

Aktywowany tlenek etylenu reaguje z glikolem etylenowym dając glikol dietylenowy, następnie trietylenowy i wyższe glikole (schemat 15).



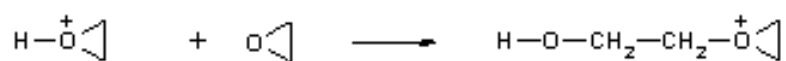
Schemat 15. Reakcja przyłączenia drugiej cząsteczki monomeru

Ogólnie, wzrost łańcucha zachodzi na końcowych grupach hydroksylowych w wyniku przyłączania protonowanego monomeru (schemat 16).



Schemat 16. Przebieg propagacji w kationowej polimeryzacji tlenku etylenu

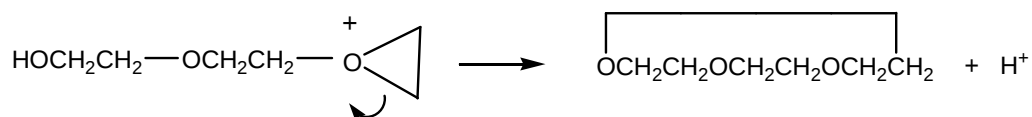
Drugi możliwy mechanizm zaproponowano przy braku grup hydroksylowych w układzie. W reakcji pomiędzy protonowanym i nieprotonowanym tlenkiem etylenu powstaje III-rzędowy jon oksoniowy (schemat 17).



(przeciwjon pominięto)

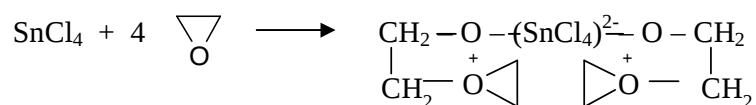
Schemat 17. Tworzenie się jonu oksoniowego w kationowej polimeryzacji tlenku etylenu

Polimeryzacja może zachodzić według obydwu mechanizmów, jednak przy wyższych stężeniach grup hydroksylowych przeważa mechanizm aktywowanego monomeru. W opisanej polimeryzacji kationowej możliwe jest również powstawanie produktów cyklicznych (schemat 18) [41].



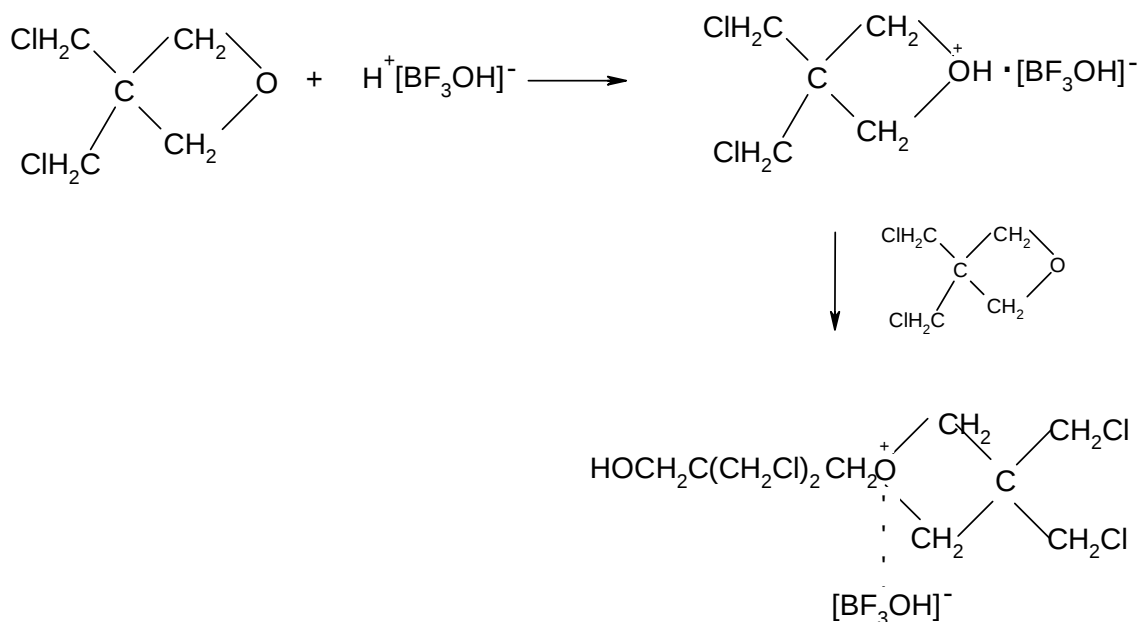
Schemat 18. Tworzenie się cyklicznych oligoeterów w kationowej polimeryzacji tlenku etylenu

Interesujący jest przebieg polimeryzacji tlenku etylenu w obecności kwasów Lewisa, na przykład SnCl_4 [42]. Wykazano, że jedna cząsteczka SnCl_4 powoduje powstanie dwóch makrocząsteczek poli(tlenku etylenu). Równocześnie z poli(tlenkiem etylenu) tworzą się znaczne ilości dioksanu, będącego dimerem tlenku etylenu. Przebieg procesu inicjowania polimeryzacji przedstawiono na schemacie 19.



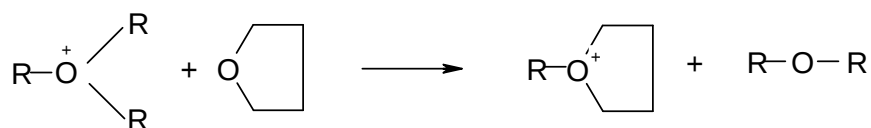
Schemat 19. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu w obecności SnCl_4

Polimeryzacji kationowej ulegają także β -tlenki, na przykład 3,3-(dichlorometylo)oksetan [43]. Typowym inicjatorem tej polimeryzacji jest BF_3 . Obecność kokatalitycznych ilości wody inicjuje polimeryzację według mechanizmu przedstawionego na schemacie 20.



Schemat 20. Inicjowanie polimeryzacji 3,3-(dichlorometylo)oksetanu w obecności $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Inicjowanie kationowej polimeryzacji tetrahydrofuranu (γ -tlenek) polega na utworzeniu III-rzędowego kationu oksoniowego (schemat 21) [44]. Przykładem stosowanego do inicjowania związku jest na przykład tetrafluoroboran trietylooksoniowy $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ lub heksachloroantymonian trietylooksoniowy $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$.



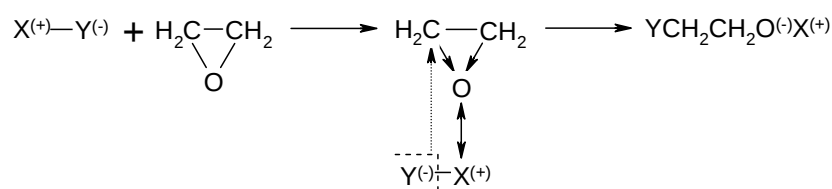
Schemat 21. Inicjowanie polimeryzacji tetrahydrofuranu solami oksoniowymi

Każdy kolejny akt wzrostu łańcucha w kationowej polimeryzacji cyklicznych tlenków ma charakter nukleofilowego ataku kolejnej cząsteczki monomeru na końcowe ugrupowanie rosnącego łańcucha. Mechanizm ten wyjaśnia wpływ zasadowości monomeru na jego skłonność do polimeryzacji.

2.3. Polimeryzacja koordynacyjna

Polietera otrzymywane w polimeryzacji anionowej i kationowej cyklicznych α -tlenków miały niewielkie masy cząsteczkowe. Pierwszym polieterem o bardzo dużej masie cząsteczkowej był poli(tlenek propylenu) otrzymany wobec FeCl_3 . Obecnie znanych jest kilka grup katalizatorów, umożliwiających uzyskiwanie wysokocząsteczkowych polimerów α -tlenków w polimeryzacji przebiegającej według mechanizmu koordynacyjnego. Najważniejsze spośród nich to alkoholany metali II i III grupy układu okresowego, na przykład $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{Zn}(\text{OR})_2$, $\text{Fe}(\text{OR})_3$ oraz tlenki i węglany metali dwuwartościowych, na przykład CaO , SrO , SrCO_3 , CaCO_3 , związki metaloorganiczne, na przykład AlR_3 , R_2AlCl , R_2AlOR , RZnOR , a także kompleksy FeCl_3 z α -tlenkiem [45]. Wspólną cechą wszystkich tych katalizatorów jest obecność w ich aktywnej formie spolaryzowanego wiązania alkoholowego metal-tlen. Wiązanie takie może występować bezpośrednio w katalizatorze, lub też tworzy się ono w początkowym etapie polimeryzacji.

Mechanizm inicjowania polimeryzacji przedstawiono na schemacie 22, ujmującym ten proces jako polimeryzację anionowo-koordynacyjną [46].



Schemat 22. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu w obecności katalizatora koordynacyjnego.

Przed włączeniem cząsteczki monomeru do łańcucha w miejscu wiązania metal-rosnąca makrocząsteczka, zostaje ona skoordynowana na powierzchni katalizatora. Zjawisko to jest wywołane przez elektrofilowy atom metalu.

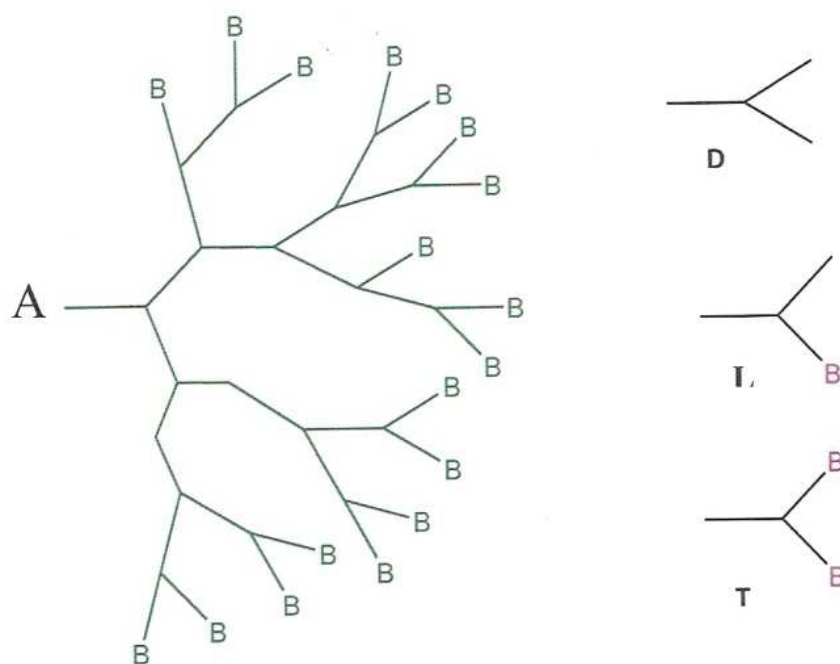
Wzrost łańcucha przebiega w sposób przedstawiony na schemacie 23.

3. SYNTEZA POLIMEROW SILNIE ROZGAŁĘZIONYCH I GWIAŹDZISTYCH

Polimery rozgałęzione mają budowę pośrednią pomiędzy polimerami liniowymi a usieciowanymi. Łańcuchy główne są w różny sposób rozgałęzione i z tego względu dzielą się na kilka grup, a mianowicie[48]:

- polimery boczno-łańcuchowe, w którym krótkie, boczne łańcuchy są regularnie lub nieregularnie rozmieszczone wzdłuż głównego łańcucha
- polimery rozgałęzione wielokrotnie, w których występuje duża liczba wielokrotnych rozgałęzień (w tym przypadku nie można wyróżnić głównego łańcucha)
- polimery gwiaździste, w których z jednego centralnego punktu wybiega kilka do kilkunastu ramion, które są typowymi łańcuchami liniowymi
- dendrymery, czyli polimery rozgałęzione wielokrotnie, ale w bardzo regularny sposób, tworząc struktury, podobne do fraktali

Polimery o strukturze rozgałęzionej zbudowane są na ogół z trzech typów jednostek: D-dendrytycznych, T-terminalnych i L-liniowych (schemat 24) [48].



Schemat 24. Układ jednostek w polimerze rozgałęzionym, gdzie A - oznacza cząsteczkę inicjatora, B - grupę końcową polimeru

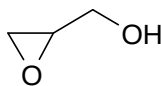
Znając liczbę poszczególnych jednostek znajdujących się w polimerze można zidentyfikować jego strukturę. W tym celu oblicza się stopień rozgałęzienia polimeru ze wzoru [49]:

$$DB = \frac{D + T}{D + T + L}$$

gdzie: DB – stopień rozgałęzienia, D – liczba jednostek dendrytycznych, T – liczba jednostek terminalnych, L – liczba jednostek liniowych

Stopień rozgałęzienia może przybierać wartości od zera do jedności. Zero odpowiada polimerowi liniowemu a jedność idealnemu dendrymerowi. Stopień rozgałęzienia jest zatem miarą odstępstwa budowy danego polimeru rozgałęzionego od budowy idealnego dendrymeru.

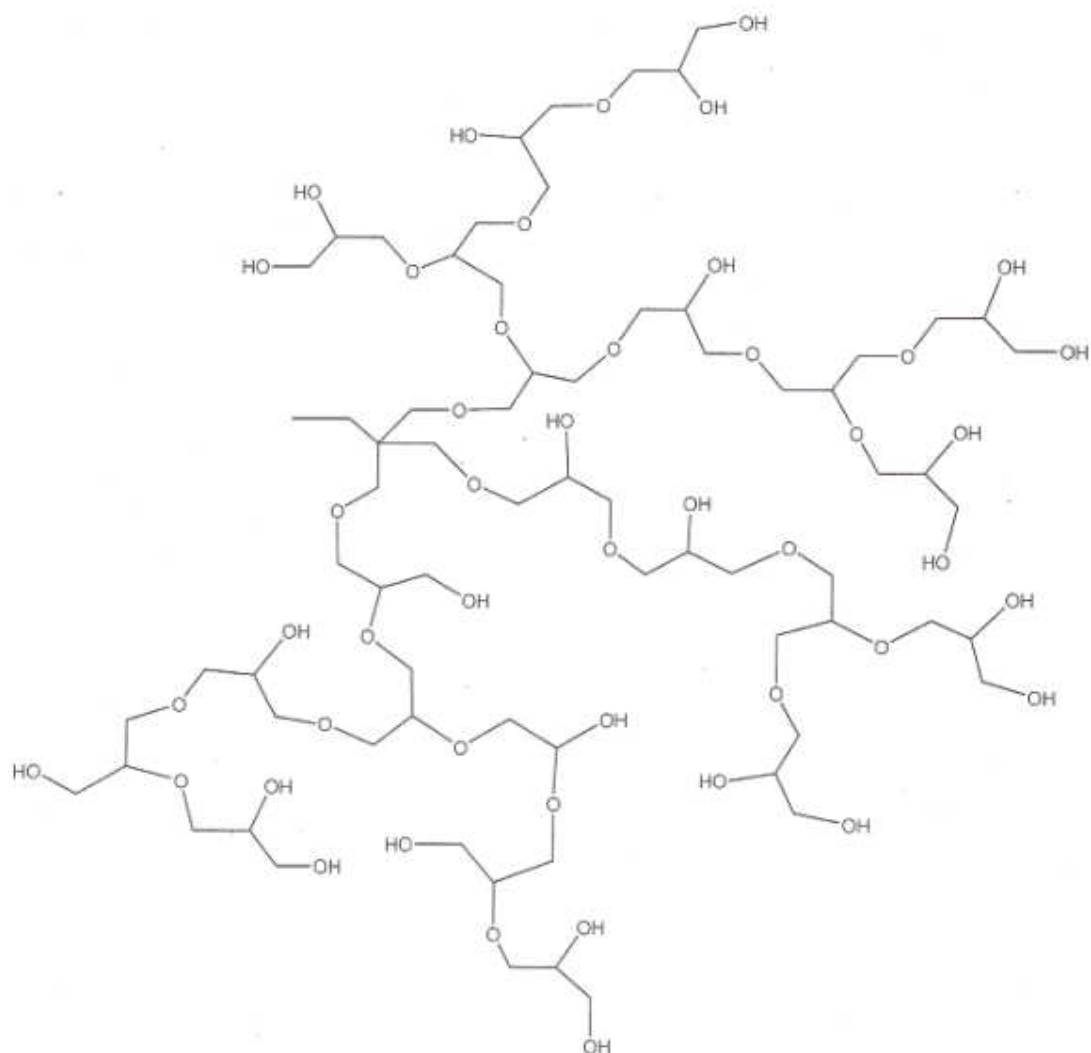
Spośród monomerów oksiranowych zdolnych do polimeryzacji z otwarciem pierścienia oksiranowego i prowadzącej do otrzymania polieterów rozgałęzionych najczęściej stosowanym dotąd był glicydol. Związek ten posiada w cząsteczce dwie grupy funkcyjne, to jest oksiranową i hydroksylową (schemat 25).



Schemat 25. Budowa cząsteczki glicydolu

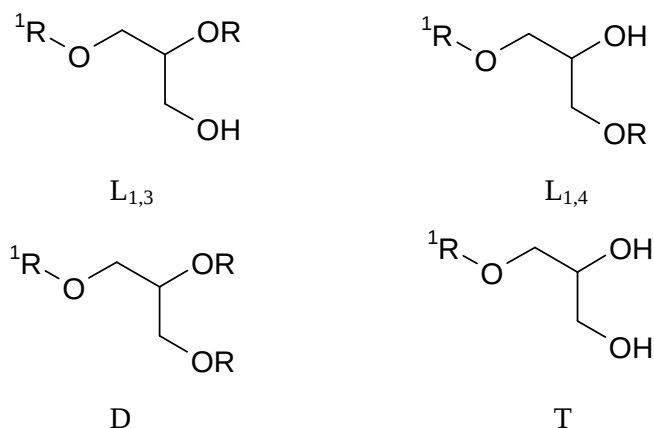
Silnie rozgałęziony glicydol otrzymano w obecności 1,1,1-tri(hydroksymetylo)propanu i KOH [50]. Reakcja zachodziła w temperaturze 120°C, przy powolnym dozowaniu monomeru. Procedura taka pozwoliła wyeliminować proces cyklizacji, który jest obserwowany, gdy stężenie glicydolu jest znacznie wyższe od stężenia inicjatora, lub gdy inicjator jest nieobecny w układzie. W ten sposób można kontrolować przebieg polimeryzacji unikając deprotonacji glicydolu oraz wpływać na masę cząsteczkową polimeru.

Na schemacie 26 przedstawiono strukturę otrzymanego w ten sposób rozgałęzionego poli(glicydolu) z końcowymi grupami hydroksylowymi.



Schemat 26. Struktura rozgałęzionego poli(glicydotu)

Dzięki niesymetrycznej budowie glicydotu możliwe jest rozróżnienie czterech rodzajów jednostek strukturalnych w makrocząsteczkach (schemat 27) [51].



gdzie: R - jednostka strukturalna powstająca po przyłączeniu glicydolu do rosnącego łańcucha,

1R - łańcuch poli(glicydolu)

Schemat 27. Typy jednostek strukturalnych w makrocząsteczkach rozgałęzionego poli(glicydolu)

Wzrost łańcucha może zachodzić na I-rzędowych lub II-rzędowych grupach alkoholowych. W pierwszym przypadku tworzą się jednostki liniowe L_{1,4}, w drugim liniowe L_{1,3}. Jednostki rozgałęzione D powstają, jeśli we wzroście łańcucha biorą udział dwie grupy alkoholowe. Jednostki końcowe T tworzą się w momencie przekształcenia aktywnych centrów w grupy końcowe, na przykład hydroksylowe. Współczynnik DB wyznaczony dla poli(glicydolu) z widm ^{13}C NMR pozostaje w granicach 0,53-0,59 [50].

Badania nad polimeryzacją kationową glicydolu rozpoczęto w 1994 r. [52]. Stwierdzono, że w wyniku polimeryzacji inicjowanej tetrachlorkiem cyny lub kompleksem eterowym kwasu heksafluoroantymonowego lub eteratem trifluorku boru można otrzymać polimery o masie cząsteczkowej do 10 000.

Syntezą kopolimerów blokowych glicydolu z różnymi oksiranami przeprowadził Frey [51-55]. Z kolei Royappa [56-58] opisał kationową kopolimeryzację glicydolu z szeregiem monomerów oksiranowych, w tym tlenkiem propylenu, tlenkiem butylenu, epichlorohydriną, eterem izopropylowo-glicydylowym i eterem fenylowo-glicydylowym. Otrzymane produkty miały niskie masy cząsteczkowe i wysoką dyspersyjność. Zbudowane były z rdzenia zawierającego mery glicydolu i z ramion utworzonych z odpowiedniego ko monomeru. Rozgałęzione kopolimery glicydolu i tlenku propylenu [59] znalazły m. in. zastosowanie jako środki powierzchniowo-czynne [60,61].

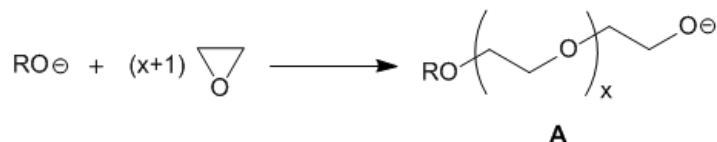
Jednym z ważniejszych osiągnięć w dziedzinie syntezy polimerów rozgałęzionych było opracowanie metod otrzymywania dendrymerów, czyli makrocząsteczek gwiaździstych o ściśle powtarzalnych sekwencjach [62-64]. Metoda ta jest jednak pracochłonna i uciążliwa ze względu na wielostopniowy charakter. Typowe metody syntezy polimerów gwiaździstych mają

zazwyczaj charakter statystyczny, co powoduje, że otrzymane produkty nie mają tak doskonałej struktury, jak produkty wcześniej wspomnianych metod wielostopniowych.

W 2002 r. opracowano nową metodę syntezy polieteru gwiaździstego [65]. Zastosowano trójetapową metodę syntezy, która nie wymagała wyodrębniania produktów przejściowych. Umożliwiło to otrzymanie ramion pierwszej i drugiej generacji o jednakowej lub różnej długości. Wprowadzenie natomiast różnych grup końcowych do drugiej generacji ramion było zależne od doboru odpowiedniego czynnika zakańczającego.

Następnie przedstawiono schematyczny przebieg syntezy polimeru gwiaździstego zbudowanego z poli(tlenku etylenu) [65], gdzie jego rdzeń jest pochodną diglicydyłowego eteru glikolu etylenowego lub glikolu neopentylowego.

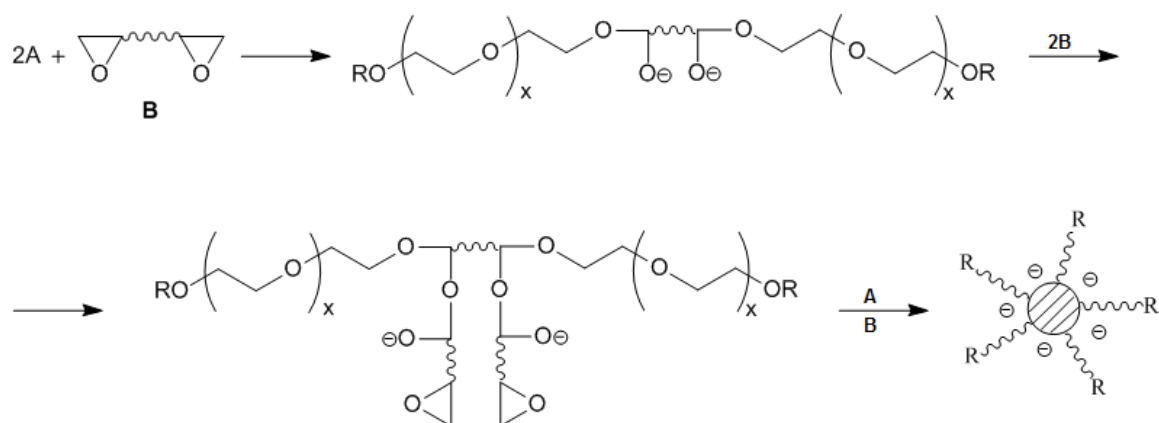
Etap I:



Schemat 28. Synteza prekursora – I-generacja ramion

W etapie I (schemat 28) powstają liniowe makrocząsteczki (prekursory) w wyniku anionowej polimeryzacji tlenku etylenu w roztworze tetrahydrofuranu. W charakterze prekursora można wykorzystać również inny oligoalkohol, ewentualnie stanowiący produkt handlowy.

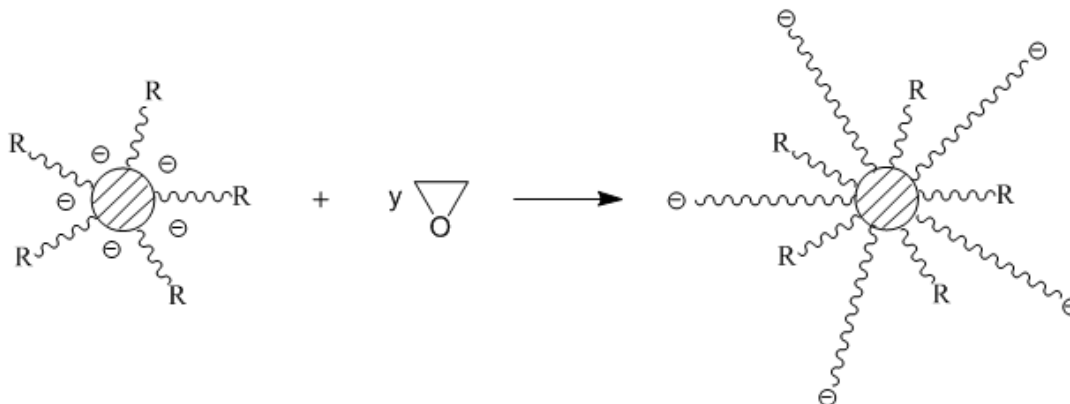
Etap II:



Schemat 29. Synteza polimeru gwiaździstego zbudowanego z ramion i reaktywnego rdzenia z II-rzędowymi grupami alkoksyłowymi lub hydroksylowymi na powierzchni rdzenia

Na tym etapie (schemat 29) do mieszaniny reakcyjnej, zawierającej roztwór oligomerów **A** wprowadzono związek dioksyranowy **B**, który w wyniku szeregu reakcji tworzył rdzeń polimeru gwiaździstego. Jego budowa zależała od struktury wprowadzonego dioksyranowego **B**.

Etap III:



Schemat 30. Tworzenie II generacji ramion

Utworzone na tym etapie (schemat 30) ramiona zawierały końcowe grupy alkoholowe, które przekształcano w różne grupy funkcyjne to jest fosforanowe, sulfonowe oraz karboksylanowe. Stosując powyższą metodę uzyskano polietery gwiaździste o masach cząsteczkowych powyżej 100 000 przy liczbie ramion około 50.

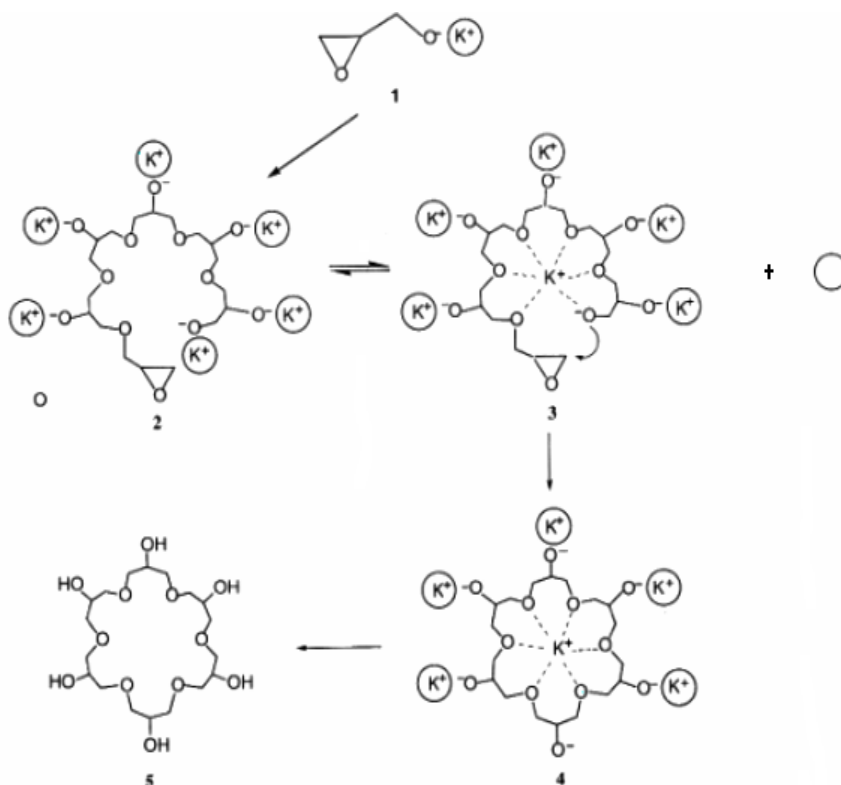
Inna metoda polegała na użyciu wielofunkcyjnego inicjatora. Zastosowano go do syntezy polieterów z rdzeniem o budowie zależnej od rodzaju użytego inicjatora i ramionami złożonymi z merów tlenku etylenu [66,67]. Znane są także wieloetapowe syntezy gwiaździstego poli(tlenku etylenu) [68,69].

Niedawno zaobserwowano, że glicydolan potasu otrzymany w reakcji glicydołu z wodorkiem potasu w obecności eteru 18-korona-6 w tetrahydrofuranie (schemat 31) ulega samorzutnej oligomeryzacji [70,71].



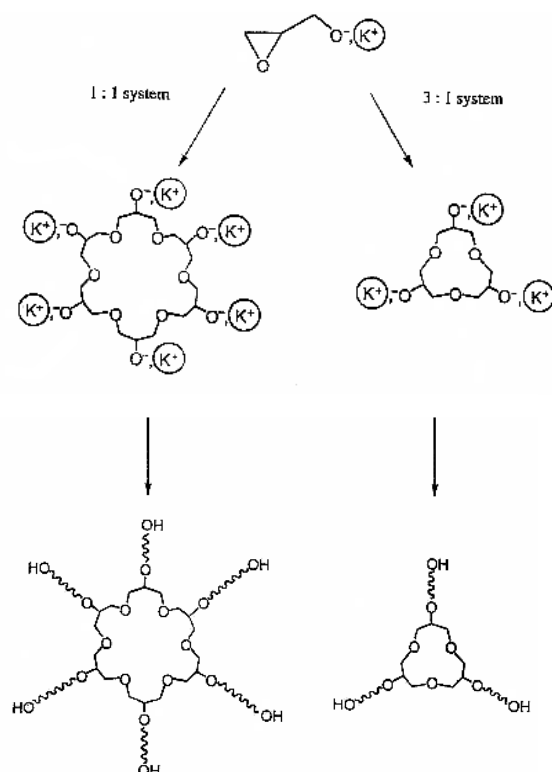
Schemat 31. Synteza glicydolanu potasu

Na schemacie 32 przedstawiono proces tworzenia się cyklicznego oligo(glicydolanu potasu). Początkowo następuje przyłączanie kilku cząsteczek glicydolanu potasu, w wyniku czego ustala się równowaga między rosnącym łańcuchem a jego inną formą bez jednej cząsteczki eteru koronowego. Cykliczna postać oligomeru otacza przeciwjon K^+ , co powoduje, że jej struktura jest płaska. Atak anionu alkoholowego na pierścień oksiranu prowadzi do utworzenia cyklicznego oligoeteru. Proces ten zachodzi najczęściej wówczas, gdy liczba atomów tlenu w łańcuchu jest równa 6 lub 7.



Schemat 32. Oligomeryzacja glicydolanu potasu prowadząca do cyklicznego polialkoholanu potasu

Cykliczny oligomer glicydolanu potasu został następnie zastosowany jako makroinicjator polimeryzacji oksiranów (schemat 33) [72].



Schemat 33. Synteza cyklicznego oligo(glicydolanu potasu) o różnych wielkościach pierścienia do otrzymywania polieterów gwiazdzistych

Otrzymane w jego obecności polimery tlenku propylenu, tlenku butylenu i tlenku styrenu mają rdzeń zbudowany wyłącznie z merów 1,2-dioksypropanowych a ramiona wyłącznie z merów wybranego monomeru. Stężenie zastosowanego w charakterze aktywatora eteru 18-korona-6 ma natomiast wpływ na liczbę merów w cyklicznym rdzeniu, a zatem na liczbę centrów aktywnych, to znaczy umożliwia sterowanie liczbą ramion w polimerach. Na dalsze modyfikowanie budowy polimeru pozwoliła synteza makroinicjatora z alkaliu $K^+ K^-(15\text{-korona-5})_2$ i eteru benzyloво-glicydylowego [73]. W ten sposób, w zależności od sposobu prowadzenia reakcji uzyskuje się polietery gwiazdziste mające głównie sześć lub trzy, bądź trzy lub też dwa i trzy ramiona.

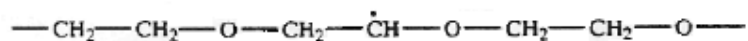
Gwiazdziste polietery nie znalazły jeszcze większego zastosowania w praktyce. Polimery tego typu otrzymane na bazie tlenku etylenu są używane w katalizie międzyfazowej, gdyż tworzą kompleksy z kationami metali, podobnie jak etery koronowe lub kryptandy [74]. Potencjalnie mogą służyć również w medycynie jako składniki do otrzymywania hydrożeli i hydrofilizacji powierzchni, co zabezpiecza ją przed osadzaniem się substancji biologicznie czynnych.

4. SYNTEZA POLIETERÓW USIECIEWANYCH DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE

Polimery mogą być sieciowane radiacyjne w różnych warunkach, zarówno w stanie stałym, jak i w roztworze [75]. Sieciowanie w stanie stałym wymaga jednak większych dawek. W wyniku napromieniowania powstają w łańcuchach polimeru rodniki. Obecność tlenu jest niepożądana, gdyż reaguje on z makrorodnikami, co powoduje szereg reakcji następnych, prowadzących do rozerwania łańcuchów.

Najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem w procesie żelowania polimerów do zastosowań medycznych jest woda, gdyż jest obojętna dla organizmu. Jest ona również najlepszą z technologicznego punktu widzenia, z uwagi na wysoką wydajność tworzenia się rodników z wody pod wpływem promieniowania, które reagują z polimerem. W wyniku napromieniowania wody powstają elektrony, rodniki hydroksylowe oraz jony H_3O^+ . Najbardziej reaktywne są rodniki hydroksylowe, które atakują makrocząsteczki i odrywają z nich atomy wodoru, tworząc wodę.

Budowa utworzonych makrorodników zależy od rodzaju polimeru. W przypadku poli(tlenku etylenu) może powstać tylko jeden rodzaj makrorodników, gdyż wszystkie atomy w merze są równocenne, a utworzone na początku procesu makrorodniki mają taką samą budowę chemiczną (schemat 34) [76].



Schemat 34. Rodniki w łańcuchach poli(tlenku etylenu)

Produkty na bazie usieciowanych hydrożeli otrzymanych m. in. w poli(tlenku etylenu) znalazły zastosowanie do produkcji opatrunków, zawierających dużo wody. Są one zdolne do pochłonięcia jeszcze większych ilości wody, powyżej 50% swojej wagi. W skład takiego hydrożelu wchodzi następujące składniki: poli(vinylopirolidon), poli(tlenek propylenu), agar i woda. Mają one postać arkuszy o grubości kilku milimetrów, zawierających ponad 90% wody. Ich zalety to sterylność, łatwość przechowywania, stosunkowo niska cena i zdolność do przyspieszania gojenia się ran.

5. PRZEMYSŁOWE METODY OTRZYMYWANIA OLIGOETERO-POLIOLI JAKO PÓŁPRODUKTÓW DO SYNTEZY POLIURETNÓW

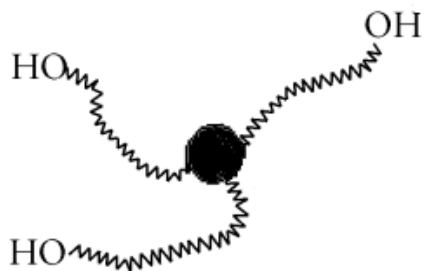
5.1. Ogólna charakterystyka oligoetero-polioli oraz poliuretanów

Wśród polieterów największe znaczenie aplikacyjne mają polimery tlenku etylenu i tlenku propylenu oraz ich kopolimery, których makrocząsteczki zawierają dwie lub więcej (od 2 do 8) grup hydroksylowych (OH) (schematy 35-37) [77-82].

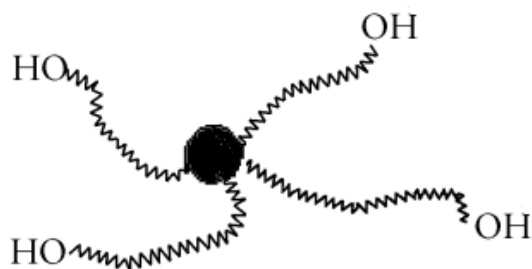


gdzie:  oznacza fragment pochodzący od inicjatora

Schemat 35. Budowa oligoetero-poliolu z dwiema grupami OH (oligo-diol)



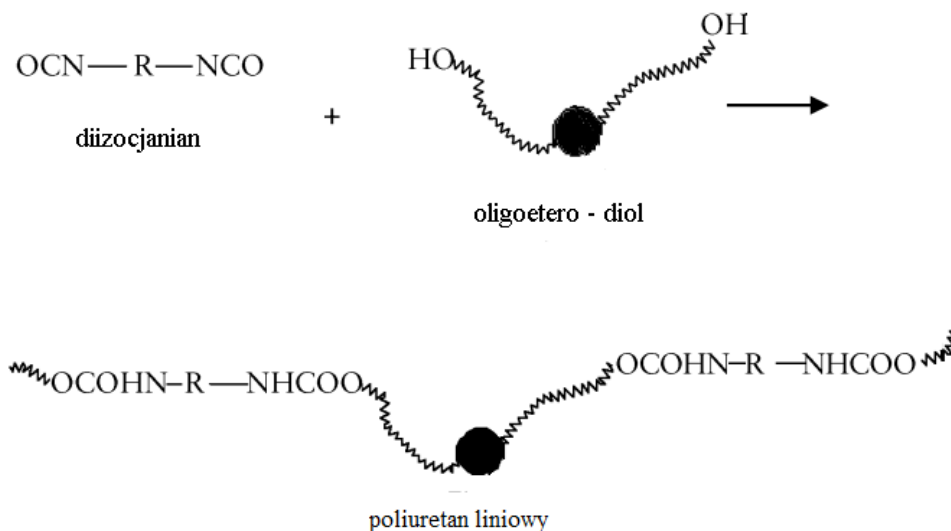
Schemat 36. Budowa oligoetero-poliolu z trzema grupami OH (oligo-triol)



Schemat 37. Budowa oligoetro-poliolu z czterema grupami OH (oligo-tetrol)

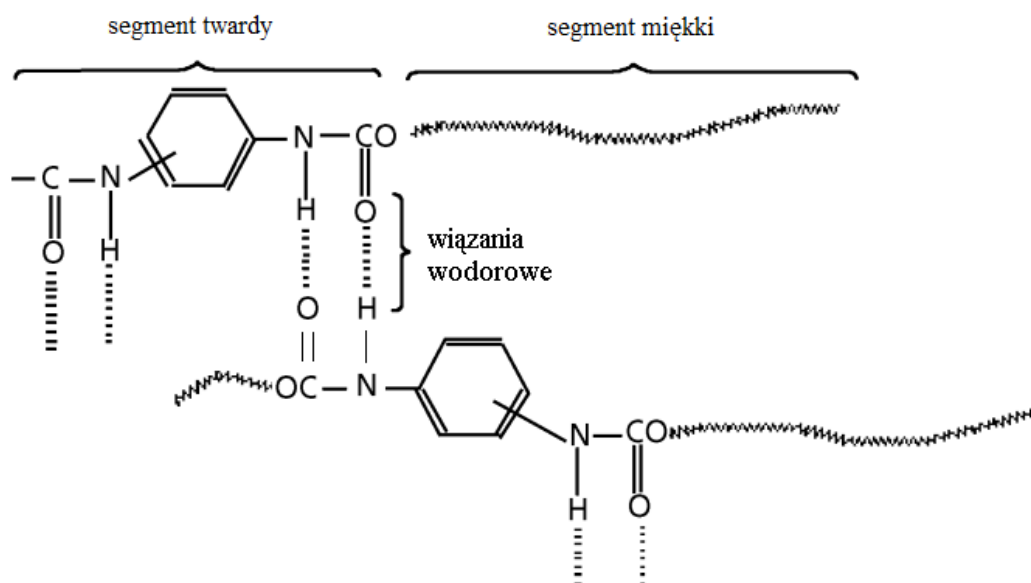
Dzięki obecności grup hydroksylowych polimery te mogą reagować z diizocyjanianami z utworzeniem poliuretanów, polimerów, które znalazły szereg zastosowań w różnych dziedzinach gospodarki i życia codziennego.

Na schemacie 38 przedstawiono reakcję poliaddycji, w której powstają makrocząsteczki poliuretanu liniowego (schemat 38).



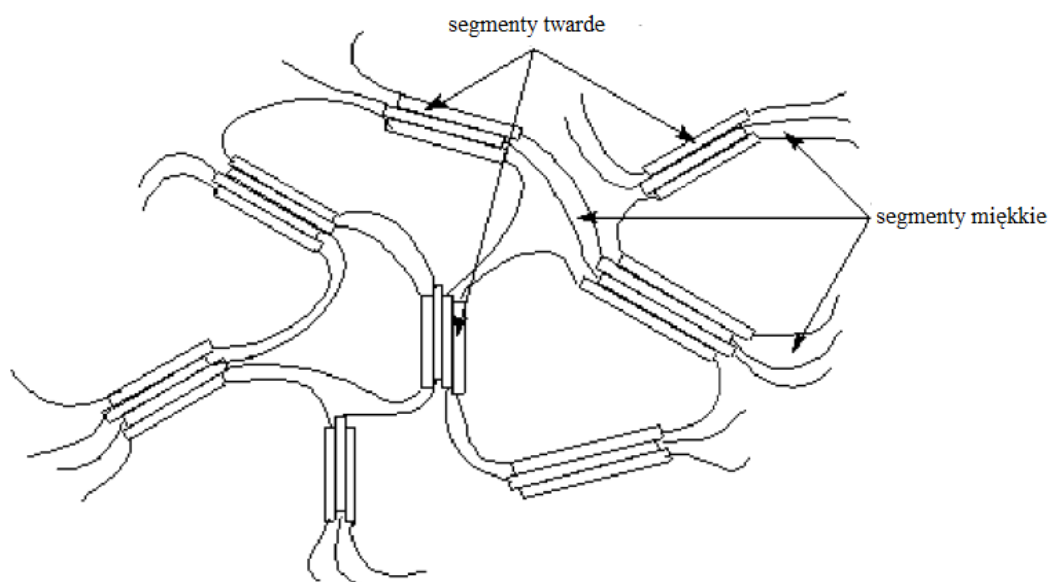
Schemat 38. Synteza poliuretanu liniowego

Poliuretany tego typu są niezwykle elastyczne dzięki możliwości oddziaływania długich łańcuchów polimeru za pomocą wiązań wodorowych (schemat 39). W wysokich temperaturach wiązania wodorowe zanikają i poliuretan staje się typowym polimerem termoplastycznym [83,84].



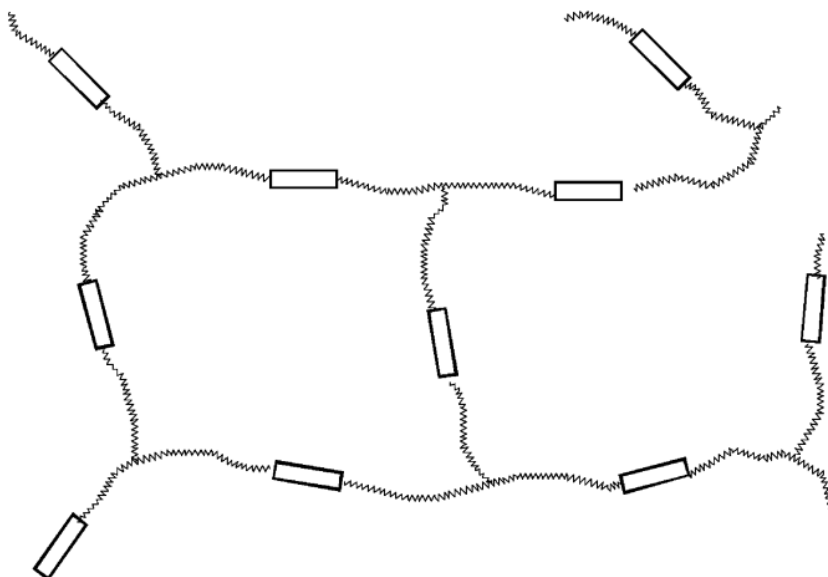
Schemat 39. Segmenty twarde i miękkie w elastomerze poliuretanowym

Elastomery poliuretanowe mają strukturę fizycznie usieciowaną (schemat 40). Służą one głównie do wytwarzania obuwia (podeszwy), wyściółek rur i opon.



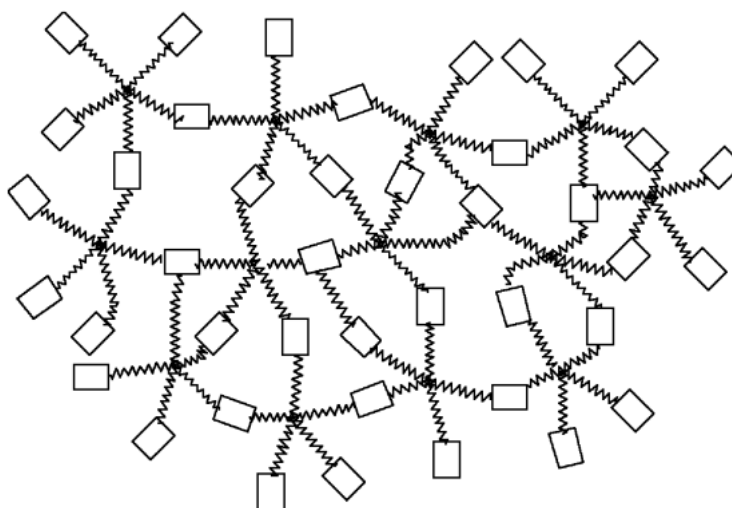
Schemat 40. Struktura elastomeru poliuretanowego

W reakcji diizocyjanianu z oligoetero-poliolem zawierającym trzy grupy OH powstaje poliuretan giętki o niskim stopniu usieciowania i nieskończenie wysokiej masie cząsteczkowej (schemat 41), który służy do wytwarzania elastycznych pianek stosowanych w przemyśle meblowym i samochodowym [85-87].



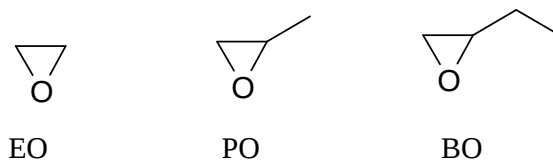
Schemat 41. Hipotetyczna struktura usieciowanego poliuretanu

Jeśli natomiast oligoetero-poliol zawiera więcej niż 3 grupy OH, wówczas tworzy się poliuretan sztywny o wysokim stopniu usieciowania (schemat 42), który służy na przykład do produkcji materiałów drewnopodobnych [88].



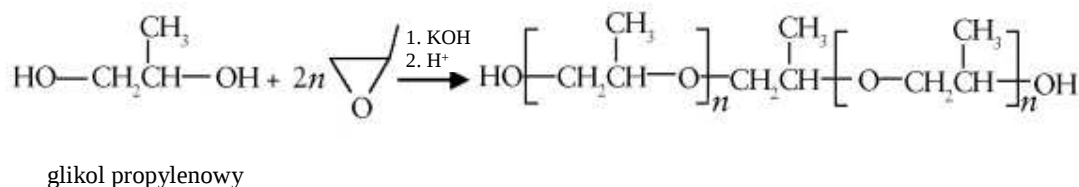
Schemat 42. Struktura sztywnego poliuretanu usieciowanego

Do syntezy oligoetero-polioli stosowane są najczęściej trzy α -tlenki (oksirany), to jest: tlenek etylenu (EO), tlenek propylenu (PO) i tlenek butylenu (BO) (schemat 43).



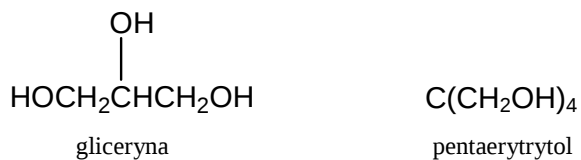
Schemat 43. Oksirany służące do syntezy oligoetero-polioli

Syntezę oligoetero-dioli prowadzi się najczęściej na drodze anionowej polimeryzacji tlenku propylenu w obecności katalizatora (KOH) [89-90] i startera (glikol etylenowy, propylenowy lub dipropylenowy) [89-96] (schemat 44).



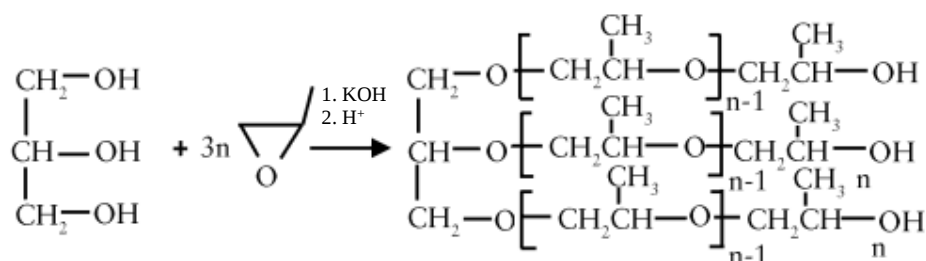
Schemat 44. Synteza oligoetero-diolu

Do otrzymywania oligoetru-triolu w charakterze startera stosowana jest gliceryna [89-100] a do syntezy oligoetero-tetrolu - pentaerytrytol [1] (schemat 45).



Schemat 45. Startery do otrzymywania oligoetero-triolu i oligoetero-tetrolu

Reakcję służącą do otrzymywania oligoetru-trioli zaprezentowano na schemacie 46 [1].

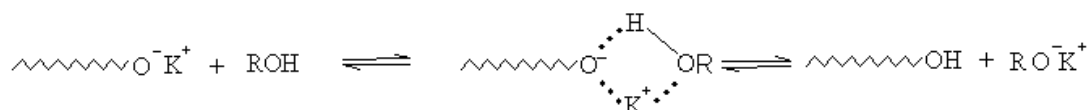


Schemat 46. Synteza oligoetero-triolu

Do syntezy oligoetero-polioli można stosować, oprócz KOH, również inne katalizatory, jednak ich znaczenie w produkcji przemysłowej jest znacznie mniejsze. Należą do nich następujące związki [1]:

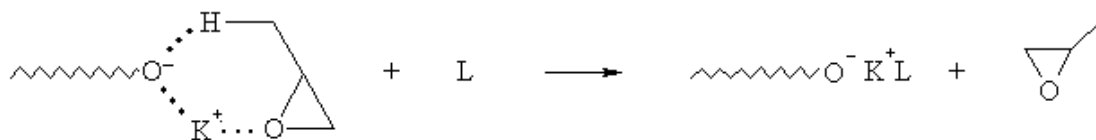
- (a) katalizatory anionowe (NaOH, CsOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, naftalenidek wapnia, związki fosfazenowe)
- (b) katalizatory kationowe (BF₃, PF₅, SbF₅, HPF₄, HSbF₆, CF₃SO₃H, Al(CF₃SO₃)₃, Y(CF₃SO₃)₃, Nd(CF₃SO₃)₃)
- (c) katalizatory koordynacyjne (Al(OR)₃, Zn(OR)₂, porfiryniany tetrafenylowe glinu i cynku, Ti(OR)₄, katalizatory bimetaliczne (DMC) oparte na Zn₃[Co(CN)₆]₃).

Jak już wspomniano, w anionowej polimeryzacji tlenku propylenu występuje uboczna reakcja przeniesienia łańcucha na monomer. Jest to reakcja niekorzystna w syntezie oligo-polioli, gdyż prowadzi do utworzenia frakcji monooli, czyli makrocząsteczek zawierających tylko jedną grupę OH oraz powoduje zmniejszenie masy cząsteczkowej polimeru. Obecność takiej frakcji pogarsza właściwości poliuretanu jako produktu finalnego. Reakcji przeniesienia łańcucha na monomer nie da się uniknąć, można ją jednak znacznie ograniczyć. Jedną z możliwości jest prowadzenie polimeryzacji w obecności wprowadzanego dodatkowo alkoholu [101]. Alkohol jest silniejszym kwasem niż tlenek propylenu, więc w układzie zachodzi głównie deprotonacja grupy OH w alkoholu, natomiast deprotonacja grupy CH₃ w monomerze zachodzi w niewielkim stopniu. W efekcie przeniesienie łańcucha zachodzi przede wszystkim na alkohol (schemat 47).



Schemat 47. Reakcja przeniesienia łańcucha na alkohol

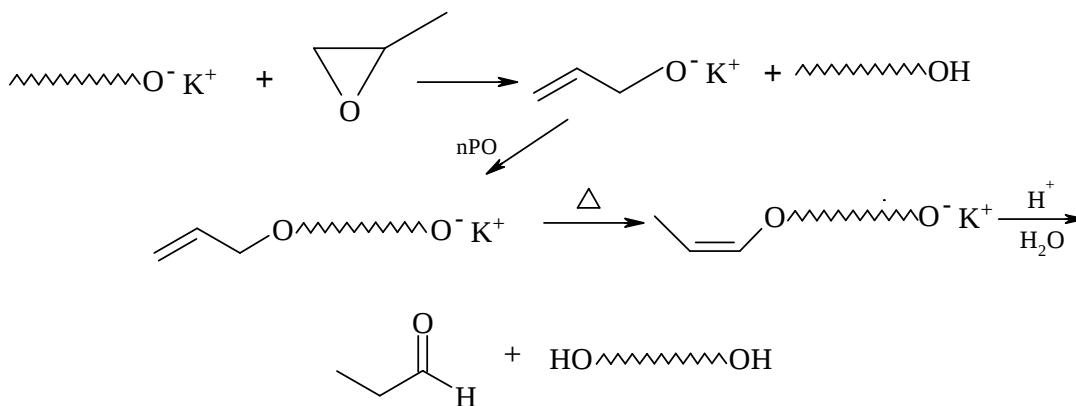
Wyraźne zmniejszenie udziału reakcji przeniesienia łańcucha na monomer zaobserwowano również w polimeryzacji inicjowanej glicerynianem potasu z dodatkiem ligandów kompleksujących K^+ , takich jak dimetylosulfotlenek, N-metyl kopiolidon, glikole polietylenowe i ich etery dimetylowe (glimy) [1]. Szczególnie efektywny okazał się eter 18-korona-6 [102,103]. W obecności tego związku ilość podwójnych wiązań zmniejszyła się 2-4 razy. Przyjęto, że przyczyną tego zjawiska jest znaczny wzrost szybkości propagacji, któremu towarzyszy zmniejszenie się szybkości przeniesienia łańcucha. Tlenek propylenu tworzy słaby kompleks z grupą alkoholową, natomiast eter koronowy tworzy silny kompleks z K^+ , co powoduje, że reakcja przeniesienia łańcucha jest inhibitowana (schemat 48) [1].



gdzie: L oznacza 18-korona-6

Schemat 48. Rozkład kompleksu centrum wzrostu łańcucha z monomerem w obecności eteru koronowego

W podwyższonej temperaturze możliwa jest również izomeryzacja grupy alkiloksy do grupy *cis*-propenyloksy, którą można następnie poddać hydrolizie do grupy OH. Reakcja ta ma duże znaczenie w przemysłowej syntezie oligoetero-dioli (schemat 49) [104,105].



Schemat 49. Izomeryzacja grupy alliloksy do *cis*-propenyloksy i hydroliza grupy *cis*-propenyloksy do hydroksy

Reakcja przeniesienia łańcucha na monomer nie występuje w polimeryzacji tlenku etylenu ze względu na brak podstawnika przy pierścieniu oksiranowym oraz tlenku butylenu z uwagi na efekt indukcyjny grupy metylowej. Z tego względu monomery te służą często do syntezy kopolimerów z tlenkiem etylenu (schemat 50) [1].



kopolimer blokowy PO - EO z terminalnymi blokami poli(EO)



kopolimer blokowy PO – EO z wewnętrznym blokiem poli(EO)



kopolimer naprzemienny PO - EO

Schemat 50. Kopolimery tlenku propylenu z tlenkiem etylenu

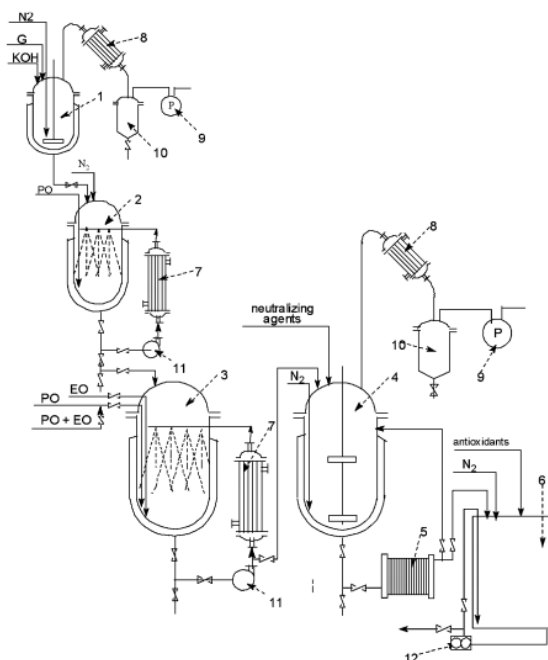
Kopolimery naprzemiennie PO-EO (oligoetero-triole) o masie cząsteczkowej w zakresie 3000-4000 stanowią obecnie największą część światowej produkcji oligoeterów służących do otrzymywania giętkich pianek poliuretanowych.

5.2. Technologiczne aspekty produkcji oligoetero-polioli

Główną metodą przemysłową syntezy oligoetero-polioli z tlenku propylenu jest metoda nieciągła z uwagi na dużą różnorodność produkowanych polioli w tym samym reaktorze oraz stosunkowo niską szybkość polimeryzacji. W procesie syntezy można wyróżnić kilka charakterystycznych etapów [1]:

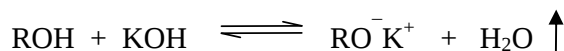
- (1) przygotowanie roztworu starter-katalizator
- (2) polimeryzacja tlenku propylenu
- (3) odgazowanie (usunięcie nieprzereagowanego monomeru)
- (4) oczyszczanie oligoetero-poliolu
- (5) stabilizacja produktu finalnego

Na schemacie 51 przedstawiono proces produkcji oligo-poliolu metodą anionowej polimeryzacji tlenku propylenu w obecności glikolu lub gliceryny i wodorotlenku potasu.



Schemat 51. 1-reaktor do syntezy glikolanu lub glicerynianu potasu; 2-reaktor do syntezy prepolieteru; 3-reaktor do syntezy polieteru; 4-reaktor do oczyszczania; 5-prasa filtrująca; 6-zbiornik na oczyszczony polieter; 7-wymienniki ciepła do usuwania ciepła wydzielającego się w polimeryzacji; 8-chłodnice; 9-pompy próżniowe; 10-pojemnik na wodę destylowaną; 11-pompy redukcyjne; 12-pompa transportująca

W pierwszym etapie procesu starter jest mieszany z wodnym roztworem KOH o stężeniu 40-50% w reaktorze 1. Woda pochodząca z roztworu katalizatora oraz z reakcji równowagowej (schemat 52) jest usuwana w wyniku destylacji próżniowej w temperaturze 110-130°C.



Schemat 52. Synteza alkoholanu inicjującego polimeryzację tlenku propylenu

W celu zwiększania szybkości oddestylowania wody, przez układ przepuszczany jest azot, zawierający śladowe ilości tlenu (<10 ppm). Końcowa zawartość wody w mieszaninie starter-katalizator jest zwykle zawarta w zakresie 0,1-0,5%. Otrzymany układ inicjujący polimeryzację tlenku propylenu jest zatem roztworem alkoholanu potasu pochodzącego od startera. Przyczyną, dla której usuwana jest woda, jest zmniejszanie się funkcyjności finalnego oligoetero-triolu w przypadku zastosowania gliceryny jako startera. Obecność wody powoduje bowiem tworzenie się oligoetero-dioli i w rezultacie pogorszenie się pewnych właściwości pianek poliuretanowych, takich jak np. wytrzymałość na ściskanie. Z drugiej jednak strony obecność polietero-dioli zwiększa wydłużenie i wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych pianek.

W syntezie polietero-dioli prowadzonej w obecności starterów, takich jak glikol propylenowy lub dipropylenowy, oddestylowanie wody nie jest konieczne, gdyż woda i KOH prowadzą również do otrzymania polietero-dioli.

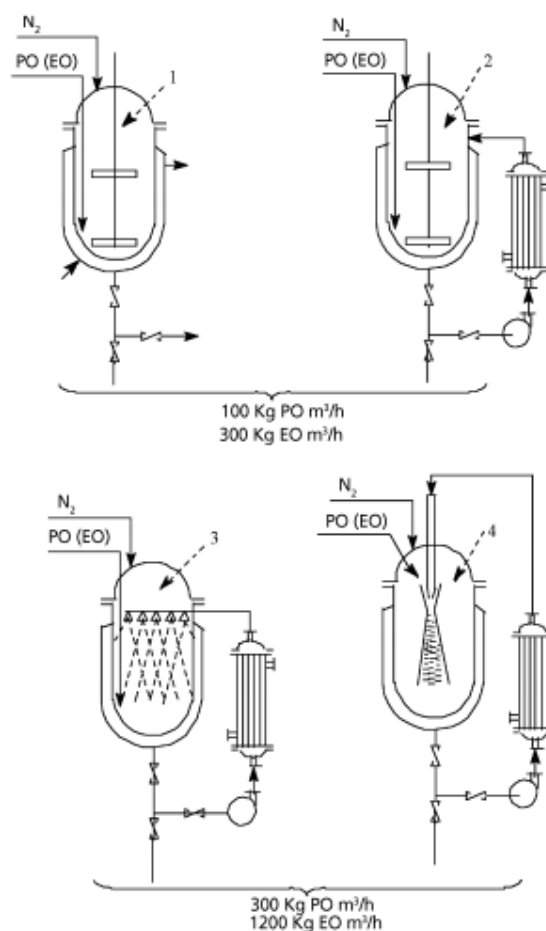
W celu otrzymania polietero-polioli w masach cząsteczkowych w zakresie 3000-3600 wymagane jest, aby stężenie KOH stanowiło 11-15% stężenia startera.

Anionowa polimeryzacja tlenku propylenu rozpoczyna się z chwilą jego wprowadzenia do roztworu startera w temperaturze 105-125°C i ciśnieniu 0,3-0,5MPa. Ze względu na to, że początkowa objętość startera jest zbyt mała, aby można było ja mieszać, proces polimeryzacji został podzielony na dwa etapy. W pierwszym etapie syntezowany jest przejściowy prepolieter o masie cząsteczkowej w zakresie 550-700, który jest przechowywany oddzielnie. Synteza polieteru o wyższej masie cząsteczkowej zachodzi podobnie, różnica polega na tym, że starterem jest część otrzymanego wcześniej prepolieteru. Synteza prepolimeru zachodzi w reaktorze 2 lub w dużym reaktorze 3. W drugim przypadku otrzymana jest duża ilość prepolieteru, który jest przechowywany w atmosferze azotu w specjalnym zbiorniku 6. Inertna atmosfera, wolna od tlenu zapobiega niepożądaną termooksydacyjnej degradacji polietero-poliolu, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie finalnego produktu o jasnym zabarwieniu.

Grupy alkoholowe są bowiem bardzo wrażliwe na utlenianie i w wyższych temperaturach w obecności tlenu polimery szybko zmieniają barwę na brązową, pochodzącą od produktów degradacji. Drugą przyczyną stosowania atmosfery obojętnej, jest fakt, że zarówno tlenek propylenu jak i tlenek etylenu są substancjami wysoce łatwopalnymi i w obecności powietrza tworzą mieszaniny wybuchowe.

Synteza polietero-polioli zachodzi w fazie ciekłej, do której dyfundują monomery znajdujące się w fazie gazowej. Proces ten decyduje w dużym stopniu o szybkości polimeryzacji. Okazało się, że reaktory posiadające tylko jedno mieszadło dają niskie wartości konwersji monomeru. W nowoczesnych reaktorach możliwe jest uzyskanie ekstremalnie dużej powierzchni kontaktu w zakresie $30\,000\text{--}70\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ masy reakcyjnej dzięki rozpyleniu ciekłej mieszaniny reakcyjnej na bardzo drobne kropelki [106-108]. W tych warunkach następuje bardzo duży kontakt powierzchniowy, który zwiększa znacząco transfer monomeru z fazy gazowej do fazy ciekłej i zwiększa bez żadnych dodatkowych modyfikacji i zmian temperatury, ciśnienia lub stężenia katalizatora szybkość konwersji monomeru około 3-4 razy. Skutkuje to ok. 3-krotnym skróceniem czasu syntezy, co umożliwia stosowania niższych stężeń inicjatora. Otrzymane polimery mają jaśniejszy kolor i mniejszą ilość niepożądanych wiązań podwójnych, co jest istotne dla etapu oczyszczania polimeru.

Na schemacie 53 przedstawiono reaktory do syntezy polieterów zaopatrzone w mieszadło, a także (poniżej) bez mieszadła (ang. the „spray type” reactor and the „ejector type” reactor).



Schemat 53. Rodzaje reaktorów do syntezy polieterów

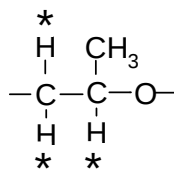
Po wyczerpaniu monomeru ciśnienie w reaktorze zmniejsza się od 0,35-0,45 MPa do <0,1 MPa w ciągu 1,5-2 godzin. Śladowe ilości nieprzereagowanego monomeru są usuwane w wyniku przepuszczania gazu inertnego przez mieszaninę reakcyjną a następnie oddestylowania w próżni w temperaturze 100-125°C. Otrzymany surowy polieter zawiera 0,2-0,3% KOH, który zostaje usunięty do osiągnięcia poziomu <5 ppm. Taka zawartość jonów potasowych jest niezbędna do katalizowania reakcji grup hydroksylowych z izocyjanianem, która prowadzi do uzyskania poliuretanu.

Oczyszczanie surowego polieteru wymaga zastosowania kilku alternatywnych metod, takich jak:

- (a) neutralizacja KOH za pomocą kwasów, krystalizacja utworzonej soli potasowej oraz jej odfiltrowanie [109-111]
- (b) usunięcie KOH z polimeru za pomocą wody i krzemianów glinu (absorbent) a następnie soli disodowej kwasu pirofosforowego oraz oddestylowanie wody w próżni [112,113]

- (c) neutralizacja KOH przy użyciu kwaśnych żywic jonowymiennych, tak zwanych kationów (kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu z grupami SO_3H); jest to bardzo efektywna metoda oczyszczania polieteru, która stosowana jest w temperaturze $50\text{--}70^\circ\text{C}$ w obecności metanolu [114]
- (d) usunięcie KOH w procesie ekstrakcji [115-117]; polietero-polioli o masach cząsteczkowych w zakresie 2000-4000 bardzo słabo rozpuszczają się w wodzie (0,3%). W wyniku mieszania w wodzie (polieter/woda=1/3) po neutralizacji kwasem w temperaturze 70°C powstają dwie warstwy, to jest warstwa polieterowa zawierająca niewielką ilość wody (górna) oraz warstwa wodna zawierająca rozpuszczoną sól potasową (dolna). Po intensywnym wymieszaniu obu warstw zostają one rozdzielone i usunięta zostaje dolna warstwa. Górna warstwa jest trzykrotnie przemywana wodą a następnie resztki wody są usuwane z polimeru przez destylację próżniową. Oczyszczony w ten sposób polimer zawiera <10 ppm jonów potasu. Po usunięciu KOH za pomocą kwasu polimer jest rozpuszczany w heksanie a pozostałości soli potasowej są ekstrahowane za pomocą wody. W końcowym etapie oddestylowany zostaje heksan z roztworu zawierającego czysty polimer.

Poli(tlenek etylenu) i poli(tlenek propylenu), które są prostymi eterami alifatycznymi są bardzo wrażliwe na autooksydację zachodzącą podczas przechowywania w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza. Jest to związane z obecnością labilnych atomów wodoru usytuowanych w pozycji α w stosunku do eterowego atomu węgla w łańcuchu (schemat 54).



Schemat 54. Atomy wodoru w merze poli(tlenku propylenu) wrażliwe na działanie rodników

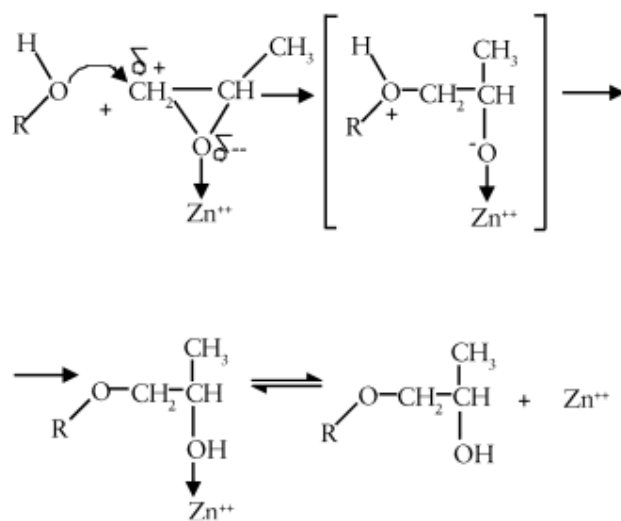
Stabilizacja polietero-polioli ma na celu ochronę łańcuchów polimeru przed utlenianiem zarówno w temperaturze otoczenia, jak również w bardzo wysokich temperaturach, w których przebiegają reakcje syntezy poliuretanów. W charakterze antyoksydantów stosowane są głównie rozgałęzione fenole i difenyloaminy [118,119].

Jak już wspomniano, najważniejszym katalizatorem stosowanym w przemyśle do syntezy oligoetero-polioli jest KOH. Umożliwia on otrzymanie oligoetero-trioli o masach

W 1966 r. firma General Tire & Rubber zastosowała w przemyśle do syntezy polietero-
polioli bimetaliczne cyjanki (DMC) o wzorze ogólnym [120-126]:

Najważniejszymi ligandami są związki takie, jak *t*-butanol, eter dimetylowy glikolu etylenowego lub dietylenowego, 1,4-dioksan, eter monometylowy glikolu propylenowego lub dipropylenowego, dimetylosulfotlenek, dimetyloacetamid lub glikole polipropylenowe [127,131].

Na schemacie 55 przedstawiono mechanizm polimeryzacji koordynacyjnej tlenku propylenu w obecności katalizatora typu DMC. Mechanizm ten opiera się na powtarzającym się ataku nukleofilowym grupy OH na atom węgla monomeru silnie aktywowanego przez koordynację [132-134].



Zastosowanie tego typu katalizatorów ma wiele zalet. Przede wszystkim umożliwia otrzymanie polietero-dioli lub polietero-trioli o znacznie wyższych masach cząsteczkowych, w zakresie 6000-12 000 i bardzo niskiej dyspersyjności niż w obecności KOH. Zawartość podwójnych wiązań w polimerze, a co za tym idzie, frakcji monoli są bardzo niskie. Polietero-diol o masie cząsteczkowej równej 4000 otrzymany wobec KOH ma funkcyjność równą 1,6 grup OH/mol, podczas gdy polietero-diol zsyntezowany w obecności katalizatorów DMC ma

funkcyjność zbliżoną do teoretycznej, to jest w zakresie 1.98-2.00 grup OH/mol [121]. W związku z tym, elastomery poliuretanowe otrzymane z polietero-dioli syntezowanych wobec DMC mają znacznie lepsze właściwości fizyko-mechaniczne niż te, które są otrzymane w obecności KOH [1]. Polietero-triol o masie cząsteczkowej równej 6000, otrzymany wobec KOH ma funkcyjność w zakresie 2,14-2,21 grup OH/mol. Jest ona znacznie niższa niż w przypadku polietero-triolu otrzymanego wobec DMC, która jest równa 2,94 grup OH/mol [121]. Dlatego też otrzymane na bazie tego ostatniego giętkie pianki poliuretanowe mają znacznie lepsze właściwości [1].

Polimeryzacja tlenu propylenu w obecności katalizatorów typu DMC prowadzona jest w temperaturze 105-120°C i ciśnieniu 200-400MPa w prostym i krótkim cyklu produkcyjnym. Z uwagi na bardzo małe ilości stosowanych związków do inicjowania polimeryzacji, rzędu 25-50 ppm, nie jest konieczne oczyszczanie syntezowanych polieterów [135,136].

Produkcja polietero-dioli i polietero-trioli przy użyciu katalizatorów typu DMC do otrzymywania poliuretanów jest realizowana aktualnie przez szereg koncernów chemicznych, m.in. niemiecki PCC Rokita w Brzegu Dolnym. Równocześnie prowadzone są intensywne prace w laboratoriach wielu wiodących firm, takich jak Lyondell, Arco, BAYER, DOW, ASHAI i BASF nad syntezą nowych katalizatorów DMC, służących do syntezy polietero-polioli o jeszcze lepszych parametrach od uzyskiwanych dotychczas.

III. CEL PRACY

Celem pracy jest synteza poli(tlenku propylenu) o zwiększonej masie cząsteczkowej do otrzymywania elastomerów poliuretanowych o korzystniejszych właściwościach fizyko-mechanicznych.

IV. TEZA PRACY

Prowadzenie polimeryzacji tlenku propylenu w obecności wodorotlenku potasu lub glikolanów potasu w roztworze polarnego rozpuszczalnika w warunkach normalnych, umożliwia otrzymywanie polieterów o zwiększonej masie cząsteczkowej (> 4000).

V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. ODCZYNNIKI

Tlenek propylenu (Aldrich) był suszony za pomocą CaH_2 a następnie destylowany w temperaturze 34°C . Bezwodny tetrahydrofuran (Acros Organics) był destylowany w temperaturze 66°C . Wodorek potasu (35% dyspersja w oleju mineralnym) (Aldrich) mieszano z *n*-heksanem w atmosferze argonu i osuszano. Następnie, w celu usunięcia resztek oleju mineralnego mieszano w tetrahydrofuranie i osuszano. Czynności te przeprowadzano trzykrotnie. 18-korona-6 (Merck) i kryptand C222 (Merck) były stosowane bez oczyszczania. Woda była dwukrotnie destylowana. Glikole: 1,2-propandiol, 2,3-butandiol, 1,3-butandiol, 2,4-pentandiol, 2,5-heksandiol, glikol dipropylenowy i glikol tripropylenowy (Merck) były stosowane bez oczyszczania.

2. SYNTEZA INICJATORÓW I POLIMERYZACJA

Syntezy inicjatorów i procesy polimeryzacji prowadzone były w temperaturze 20°C w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³ zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne oraz kran teflonowy, który umożliwiał wprowadzanie substratów w atmosferze argonu.

Wodorotlenek potasu został otrzymany w reakcji wodoru potasu z wodą rozpuszczoną w tetrahydrofuranie. Wodorek potasu (0,08 g, 2 mmol) i tetrahydrofuran (17,2 cm³) były wprowadzane do reaktora a następnie wkraplano wodę (0,036 g, 2,0 mmol) za pomocą mikrostrzykawki. Następnie zawartość reaktora mieszano przez 2 h. W tym czasie cały wodór wydzielający się w reakcji (44,7 cm³) był odprowadzany z reaktora na zewnątrz. Produktem reakcji była dyspersja bezwodnego wodorotlenku potasu w tetrahydrofuranie. Układ ten stosowano jako inicjator polimeryzacji tlenku propylenu, który następnie wprowadzano do reaktora (2,8 cm³, 2,3 g, 40 mmol).

Początkowe stężenie monomeru w mieszaninie reakcyjnej było równe 2,0 mol/dm³ a inicjatora 0,1 mol/dm³. Zawartość reaktora mieszano przez 20-30 dni. Po zakończeniu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodawano jodek metylu w celu przeprowadzenia aktywnych centrów alkoholowych w końcowe grupy metoksy i zneutralizowania resztek nieprzereagowanego inicjatora.

Po usunięciu wytrąconego jodku potasu z roztworu odparowywano rozpuszczalnik a następnie polimer suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy. Uzyskany produkt miał postać lepkiej cieczy o barwie żółtej lub pomarańczowej.

W podobnym eksperymencie po zakończeniu polimeryzacji, przed dodaniem jodku metylu, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano eter 18-korona-6 (18C6) (0,53 g, 2,0 mmol). Zawartość reaktora mieszano przez 10 dni a następnie dodawano jodek metylu.

W kolejnych eksperymentach wodorotlenek potasu syntezowano w obecności eteru koronowego 18C6 (0,53 g, 2 mmol) lub kryptandu C222 (0,75 g, 2,0 mmol).

W polimeryzacjach prowadzonych przy innych stężeniach monomeru (5,0 lub 10,0 mol/dm³) lub inicjatora (0,05 mol/dm³) stosowano odpowiednio większe lub mniejsze naważki reagentów. Hydrat KOH·H₂O/18C6 otrzymano w reakcji KH/18C6 z dwukrotnie większą ilością wody niż w syntezie KOH.

Sól monopotasową glikolu dipropylenowego otrzymano w reakcji wodoru potasu z glikolem dipropylenowym (DPG) w roztworze tetrahydrofuranu. Wodorek potasu (0,08 g, 2,0 mmol) i tetrahydrofuran (17,2 cm³) były wprowadzane do reaktora a następnie wkraplano glikol (0,26 cm³, 0,27 g, 2,0 mmol). Następnie zawartość reaktora mieszano przez 2 h. W tym

czasie cały wodór wydzielający się w reakcji ($44,7 \text{ cm}^3$) był odprowadzany z reaktora na zewnątrz. Sól monopotasowa glikolu dipropylenowego była całkowicie rozpuszczalna w tetrahydrofuranie. Układ ten zastosowano następnie do inicjowania polimeryzacji tlenu propylenu, który wprowadzono do reaktora ($2,8 \text{ cm}^3$, 2,3 g, 40 mmol). Początkowe stężenie monomeru w mieszaninie reakcyjnej było równe $2,0 \text{ mol/dm}^3$ a inicjatora $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Dalsza procedura była identyczna jak w polimeryzacji inicjowanej wodorotlenkiem potasu. W kolejnym eksperymencie polimeryzację przeprowadzono w obecności 18C6 (0,53 g, 2,0 mmol).

Sól dipotasową glikolu dipropylenowego otrzymano w reakcji z dwukrotnie większą niż poprzednio, ilością wodoru potasu (0,16 g, 4,0 mmol), w tym również w obecności 18C6 (0,53 g, 2,0 mmol lub 1,06 g, 4,0 mmol). Do ostatniego układu dodawano także wolny DPG w ilościach 20, 40, 60, 80 lub 100 %-mol w stosunku do inicjatora.

Niektóre z tych polimeryzacji, to jest bez dodatku glikolu oraz z dodatkiem DPG w ilościach 10, 20 lub 30 %-mol przeprowadzono przy początkowym stężeniu monomeru równym $11,5 \text{ mol/dm}^3$ i początkowym stężeniu inicjatora równym $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Stosowano wówczas odpowiednio większe lub mniejsze naważki reagentów. Przykładowo, w polimeryzacji z dodatkiem 20 %-mol wolnego glikolu dipropylenowego użyto 0,08 g KH w 10 cm^3 tetrahydrofuranu, $0,157 \text{ cm}^3$ DPG, 0,528 g 18C6 oraz 33,2 g (40 cm^3) tlenu propylenu. W polimeryzacji z dodatkiem 20 %-mol wolnego glikolu tripropylenowego użyto $0,22 \text{ cm}^3$ tego związku. Ilości pozostałych reagentów pozostały niezmienione. W polimeryzacji z dodatkiem 20 %-mol wolnego glikolu monopropylenowego (1,2-propandiol) użyto $0,09 \text{ cm}^3$ tego związku.

Polimeryzacje inicjowane solami dipotasowymi innych glikoli aktywowanych 18C6 prowadzono bez dodatku odpowiedniego glikolu w tych samych warunkach. Do reaktora zawierającego 0,08 g KH w 10 cm^3 tetrahydrofuranu wprowadzano $0,09 \text{ cm}^3$ 2,3-butandiolu lub 1,3-butandiolu, $0,11 \text{ cm}^3$ 2,4-pentandiolu lub $0,12 \text{ cm}^3$ 2,5-heksandiolu. Ilości pozostałych reagentów były takie jak w poprzedniej serii polimeryzacji.

3. METODY ANALIZY OTRZYMANYCH POLIMERÓW

Widma ^{13}C NMR wykonano w temperaturze 20°C na spektrometrze impulsowym Bruker Avance 400 przy częstotliwości rezonansowej 100 MHz. Rozpuszczalnikiem analizowanych próbek był deuterowany chloroform (CDCl_3) a jako standard wewnętrzny stosowano tetrametylosilan (TMS). W celu otrzymania korzystnej relacji sygnałów do szumów widma akumulowano przez 20 000 przejść.

Masy cząsteczkowe i dyspersyjności polimerów wyznaczono za pomocą techniki techniki chromatografii żelowej (GPC) przy użyciu chromatografu Shimadzu Prominace UFLC wyposażonego w detektor ELS. Rozdział prowadzono w 40°C na kolumnie Shodex o wymiarach 300 x 8 mm stosując tetrahydrofuran jako rozpuszczalnik. Masy cząsteczkowe polimerów wyznaczano w oparciu o kalibrację wykonaną dla standardów polistyrenowych o wąskim rozdziale mas cząsteczkowych.

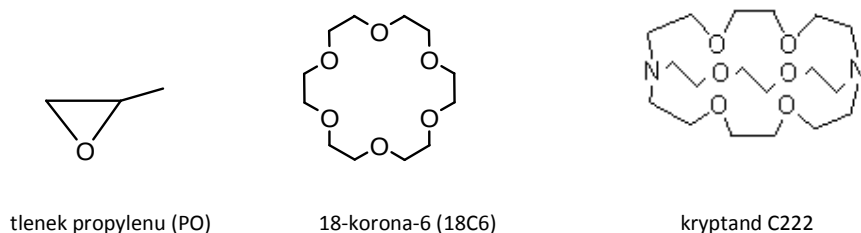
Widma MALDI-TOF otrzymano przy zastosowaniu aparatu Shimadzu AXIMA Performance, stosując dithranol w charakterze matrycy.

VI. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

1. OKREŚLENIE PRZEBIEGU POLIZERYZACJI TLENKU PROPYLENU W OBECNOŚCI WYBRANYCH INICJATORÓW ANIONOWYCH ORAZ CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH PRODUKTÓW

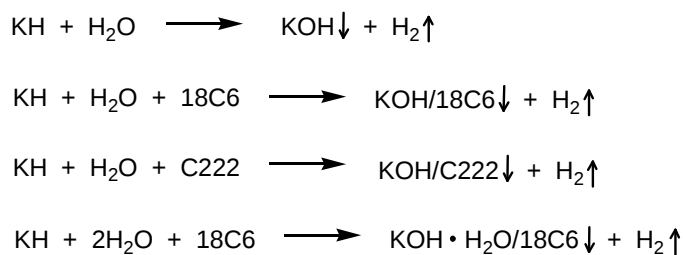
1.1. Wodorotlenek potasu

W celu wyjaśnienia przebiegu polimeryzacji tlenku propylenu (PO) (rysunek 1) przeprowadzono trzy serie doświadczeń przy różnych początkowych stężeniach monomeru i inicjatora. We wszystkich przypadkach zastosowano bezwodny wodorotlenek potasu (KOH) o wysokiej czystości, który otrzymano w postaci dyspersji w tetrahydrofuranie. Porównawczo, KOH aktywowano makrocyclicznymi ligandami kompleksującymi przeciwjon K^+ , takimi jak eter 18-korona-6 (18C6) lub kryptand C222 (rysunek 1). Do inicjowania polimeryzacji zastosowano również hydrat $KOH \cdot H_2O$ aktywowany 18C6.



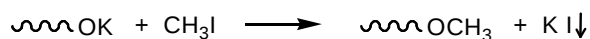
Rys. 1. Monomer oraz makrocycliczne ligandy użyte jako aktywatory w procesie polimeryzacji tlenku propylenu.

Układy inicjujące otrzymano w reakcjach przedstawionych na schemacie 56.



Schemat 56. Syntezy układów inicjujących na bazie wodorotlenku potasu.

Pierwszą serię polimeryzacji przeprowadzono przy niskim początkowym stężeniu monomeru, równym $2,0 \text{ mol/dm}^3$ i stężeniu inicjatora $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Po zakończeniu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono jodek metylu (CH_3I) w celu zamiany końcowych grup alkoholowych w grupy metoksy (schemat 57). Wyniki analiz otrzymanych polimerów przedstawiono w tabeli 2.



Schemat 57. Przeprowadzenie końcowych grup alkoholowych w makrocząsteczkach w grupy metoksy.

Tabela 2. Polimeryzacja PO inicjowana KOH w tetrahydrofuranie. $[\text{PO}]_0 = 2,0 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{KOH}]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{18C6}]_0 = [\text{C222}]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C .

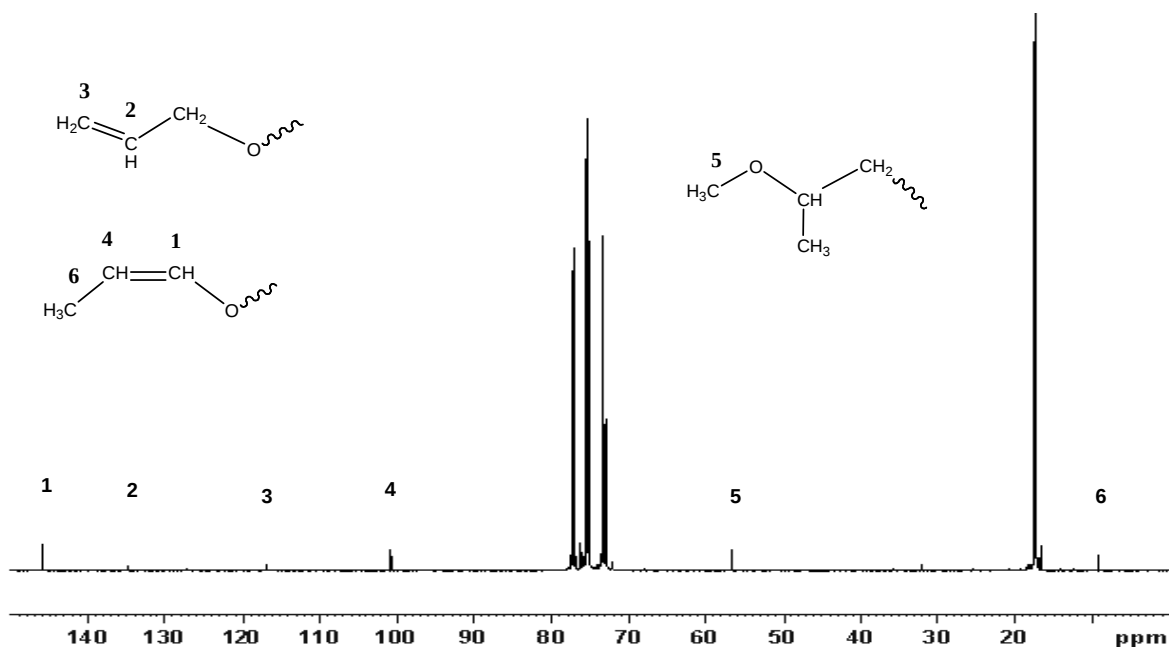
Nr	Inicjator	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (%-mol) ^{3/}	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol) ^{3/}	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (%-mol) ^{3/}	$-\text{OCH}_3$ (%-mol) ^{3/}
1a	KOH ^{1/}	6000	1,51	7,5	33,9	-	58,6
1b	KOH/18C6	4400	1,31	-	43,3	-	56,7
1c	KOH/C222	3800	1,19	-	47,5	-	52,5
1d	KOH·H ₂ O ^{2/}	2900	1,08	1,0	-	21,6	77,4

^{1/} wszystkie grupy alliloksy uległy izomeryzacji do *cis*-propenyloksy, gdy po zakończeniu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodano 18C6

^{2/} polimeryzacja nie zachodziła bez dodatku 18C6

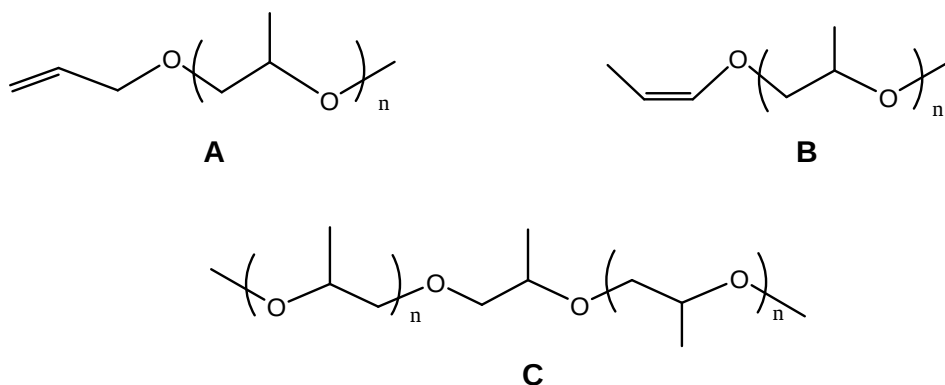
^{3/} udziały poszczególnych grup terminalnych (początkowych i końcowych) zostały wyrażone w %-mol wszystkich grup terminalnych w oparciu o intensywności sygnałów ¹³C NMR atomów należących do tych grup

Na rysunku 2 przedstawiono widmo ¹³C NMR polimeru zsyntezowanego bez udziału ligandu (1a).



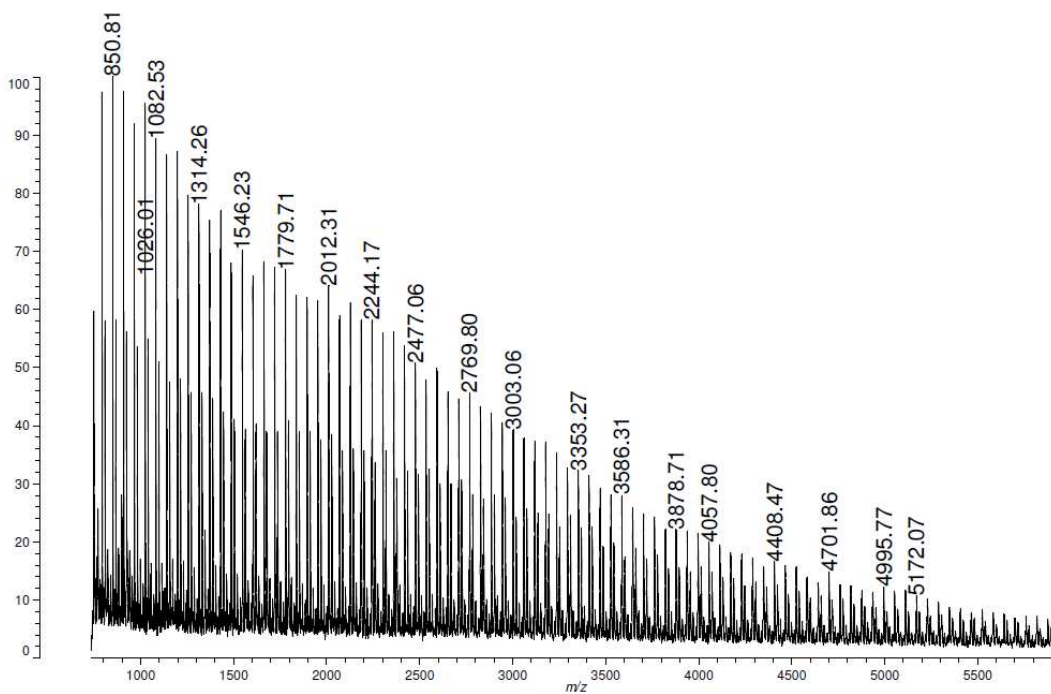
Rys. 2. Widmo ^{13}C NMR polimeru otrzymanego bez udziału ligandu (1a).

Na widmie obecne są sygnały węgla łańcucha polimeru oraz sygnały węgla grup terminalnych, to jest grup alliloksy $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (116,8; 134,9 i 71,9 ppm), *cis*-propenyloksy $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (9,2; 100,7 i 146,0 ppm) oraz metoksy $-\text{OCH}_3$ (56,7 ppm). Na podstawie udziału poszczególnych grup w stosunku do wszystkich grup terminalnych (tabela 1) oszacowano, że 15,0% makrocząsteczek ma na początku łańcucha grupy alliloksy (**A**), 67,8% ma grupy *cis*-propenyloksy (**B**) a 17,2% - grupy metoksy (**C**) (rysunek 2). Wszystkie makrocząsteczki są zakończone grupami metoksy. Nie powstały natomiast makrocząsteczki z terminalnymi grupami hydroksylowymi.



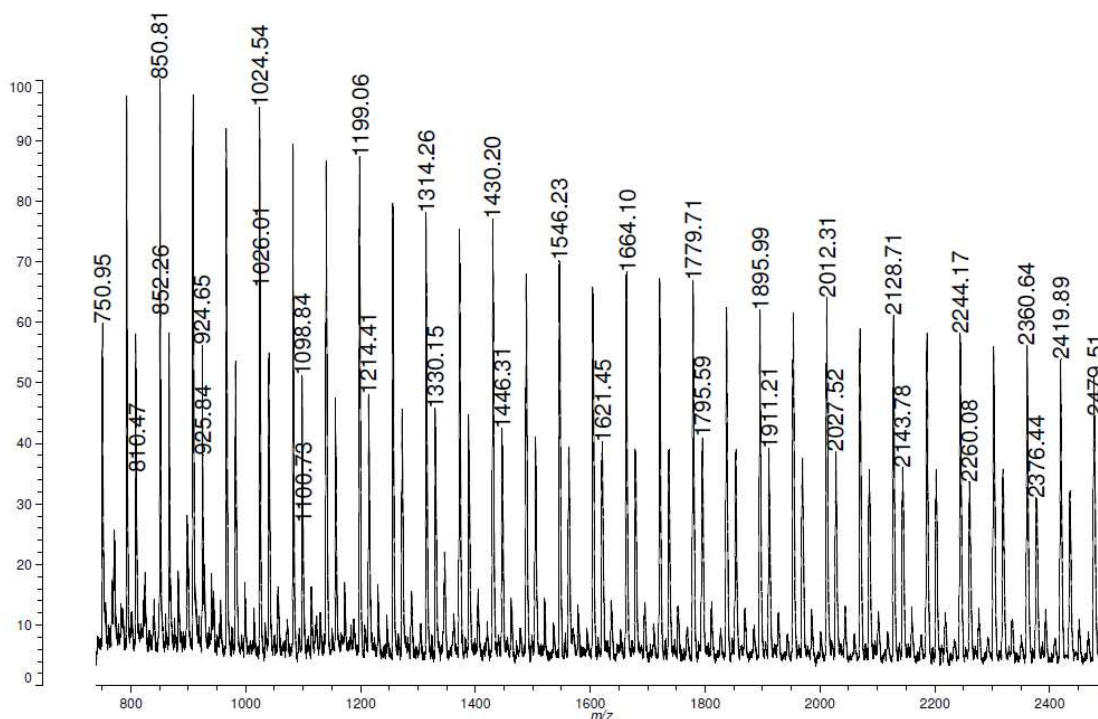
Rys 3. Rodzaje makrocząsteczek tworzących się w procesie polimeryzacji tlenku propylenu (1a) bez dodatku ligandu.

Analiza polimeru metodą MALDI-TOF potwierdziła utworzenie się dwóch rodzajów makrocząsteczek, to jest (**A+B**) oraz **C**. Cztery serie sygnałów, w których różnią się one od siebie o wartość odpowiadającą masie cząsteczkowej monomeru (58,08) są obecne na widmie polimeru (rysunek 4).



Rys. 4. Widmo MALDI-TOF polimeru (1a) otrzymanego bez dodatku ligandu.

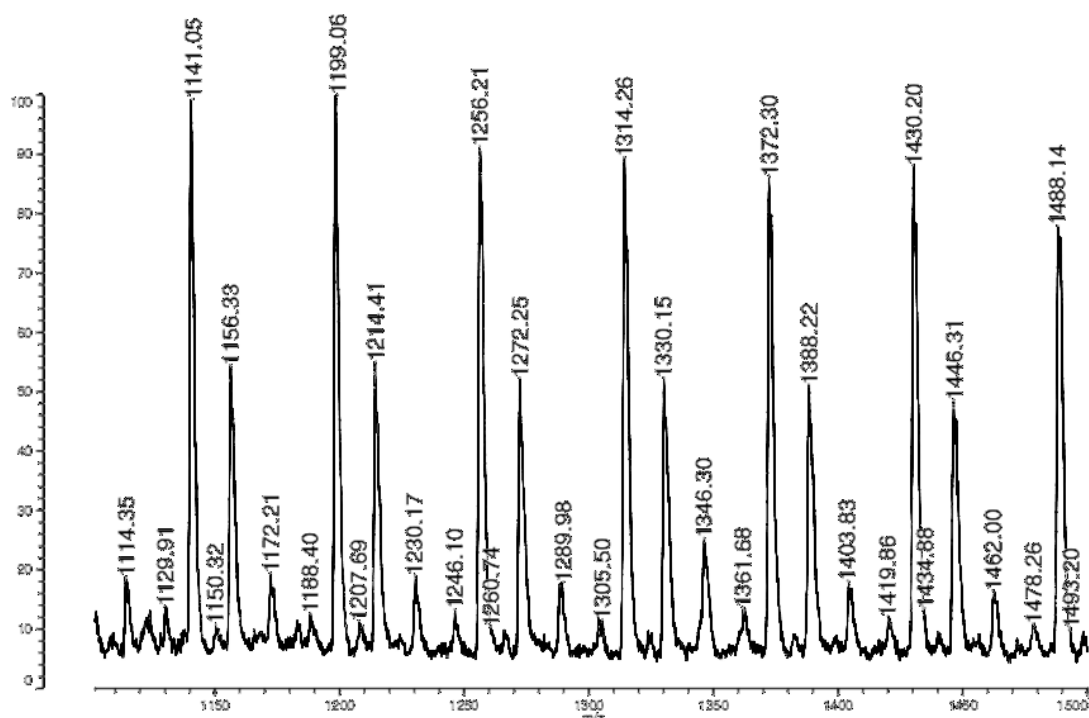
Fragment tego widma w zakresie m/z 800 do 2400 przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Fragment widma MALDI-TOF polimeru (1a) otrzymanego bez dodatku ligandu.

Główna seria sygnałów od m/z 850,8 do 2479,5 reprezentuje addukty jonów Na^+ i makrocząsteczek z początkowymi grupami alliloksy lub *cis*-propenyloksy i końcowymi grupami metoksy.

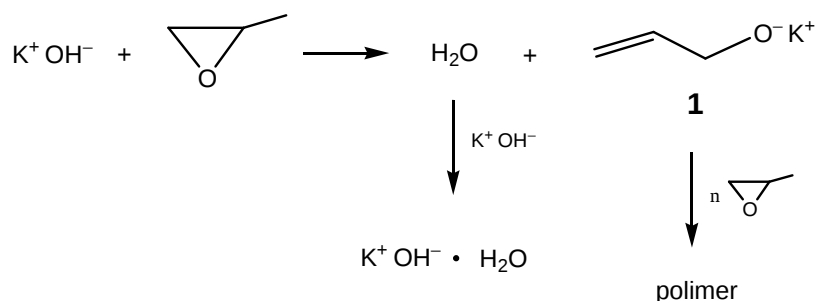
Na przykład, piki przy m/z 1314,3; 1779, 7 i 2360,6 odpowiadają makrocząsteczkom (**A+B**) zawierającym odpowiednio 21, 29 i 39 merów PO ($M_{\text{obl}} = 1315,2, 1780,0$ i $2361,1$). Te same makrocząsteczki pod postacią adduktów z jonami K^+ zostały zidentyfikowane w serii sygnałów od m/z 1214,4 do 2495,6. Przykładowo, piki przy m/z 1330,4; 1795,6 i 2376,4 przypisano makrocząsteczkom, zawierającym odpowiednio 21, 29 i 39 merów ($M_{\text{obl}} = 1331,3; 1796,1$ i $2377,2$).



Rys. 6. Fragment widma MALDI-TOF polimeru (1a) otrzymanego bez dodatku ligandu.

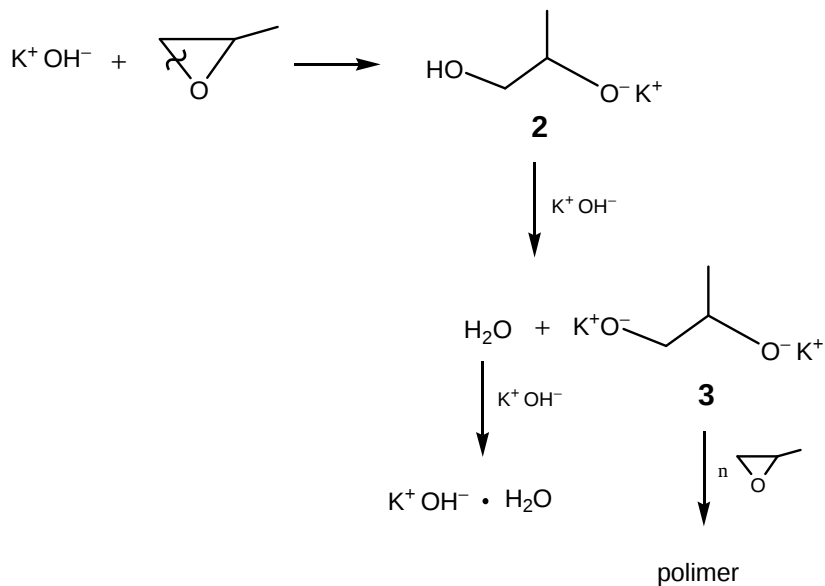
Dwie pozostałe serie sygnałów o mniejszej intensywności, to jest w zakresie m/z od 1114,4 do 1462,0 oraz od 1129,9 do 1478,3 reprezentują odpowiednio addukty K^+ i Na^+ makrocząsteczek **C** z dwoma terminalnymi grupami metoksy i dodatkowym atomem tlenu (rysunek 6). Na przykład, sygnały przy m/z 1172,2 i 1403,8 oraz 1188,4 i 1419,9 reprezentują odpowiednio makrocząsteczki z 19 i 23 merami ($M_{obl} = 1172,5$ i $1404,8$ oraz $1188,5$ i $1420,8$).

Bardzo duży udział podwójnych wiązań w polimerze wskazuje, że tworzą się one głównie w etapie inicjowania polimeryzacji a nie w ubocznej reakcji przeniesienia łańcucha na monomer. Przyjęto zatem, że w pierwszym etapie procesu KOH, jako silna zasada powoduje głównie deprotonację tlenku propylenu dając allilan potasu **1** (schemat 58).



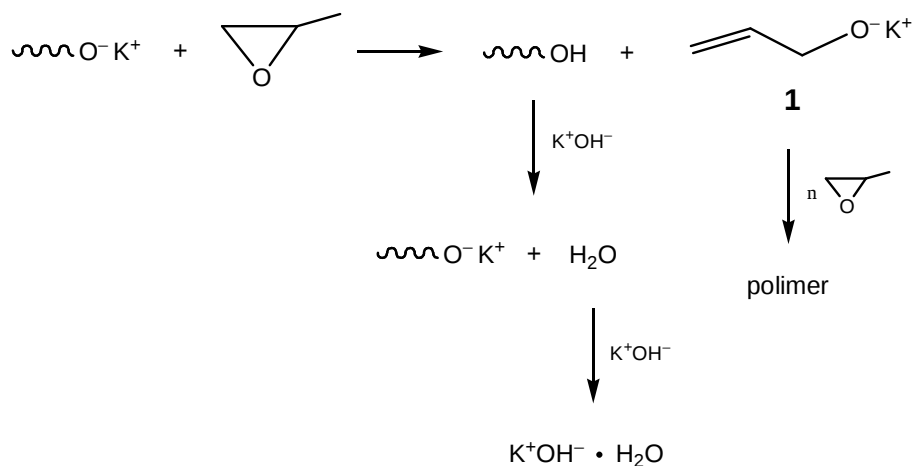
Schemat 58. Inicjowanie polimeryzacji PO w wyniku deprotonacji monomeru.

W innej reakcji KOH zachowuje się jak reagent nukleofilowy i otwiera pierścień oksiranowy w pozycji β (schemat 59). Następnie KOH deprotonuje produkt przejściowy **2** dając sól dipotasową glikolu propylenowego **3**.



Schemat 59. Inicjowanie polimeryzacji PO w wyniku otwarcia pierścienia oksiranowego

Związki **1** i **3** są właściwymi inicjatorami polimeryzacji. Na każdym etapie propagacji zachodzi uboczna reakcja przeniesienia łańcucha na monomer w wyniku jego deprotonacji przez makroanion, która zwiększa stężenie makrocząsteczek w układzie i obniża masę cząsteczkową polimeru (schemat 60).

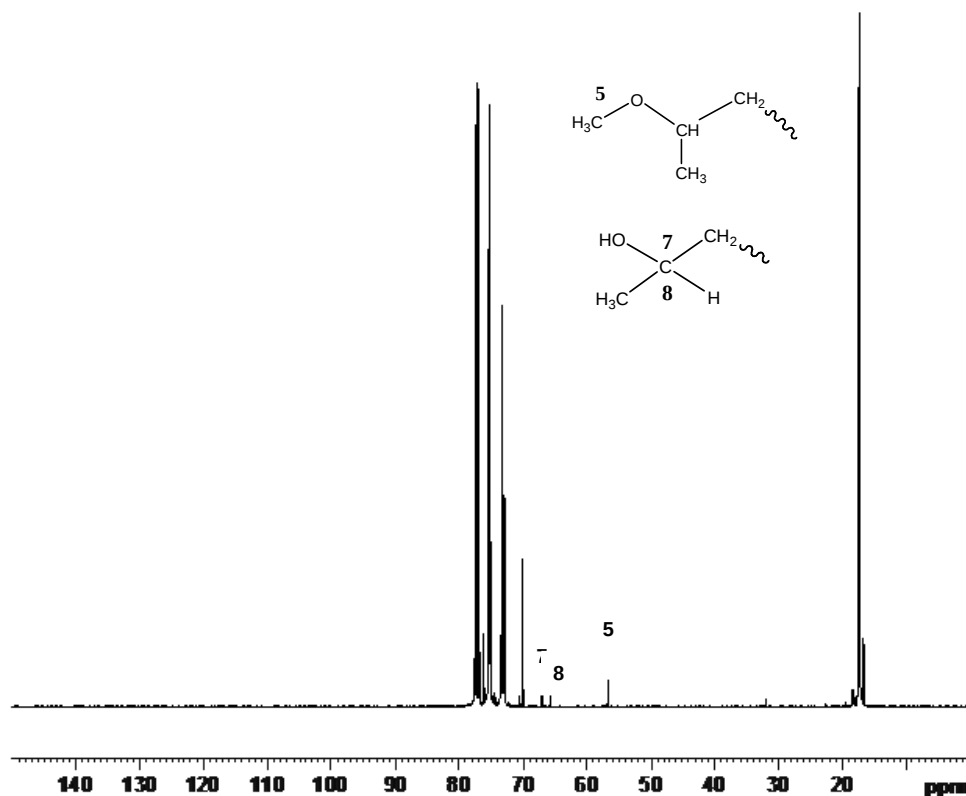


Schemat 60. Przeniesienie łańcucha na monomer

Warto zwrócić uwagę, że grupy alliloksy ulegają w bardzo dużym stopniu izomeryzacji do grup *cis*-propenyloksy. Dodatek ligandu 18C6 do mieszaniny reakcyjnej po całkowitym przereagowaniu monomeru, ale przed zadaniem jej CH_3I , powoduje izomeryzację wszystkich wiązań allilowych. Takie samo zjawisko zaobserwowano w polimeryzacjach prowadzonych w obecności 18C6 (1b) lub C222 (1c). Efekt ten związany jest z dużą polarnością rozpuszczalnika, w którym prowadzone są reakcje oraz aktywowaniem przez ligand alkoholowych centrów wzrostu łańcucha, które biorą udział w procesie izomeryzacji.

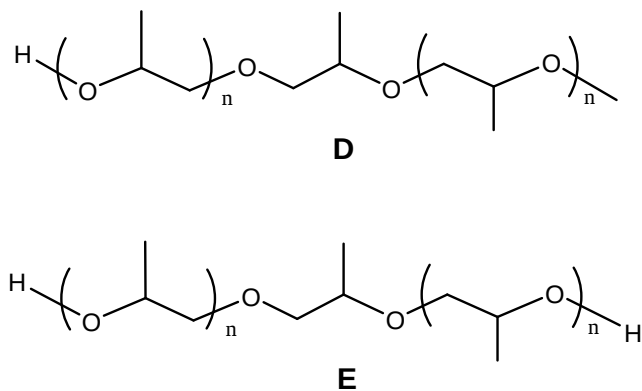
W polimerach otrzymanych w obecności 18C6 (1b) a zwłaszcza C222 (1c) zaobserwowano wzrost udziału grup z wiązaniem podwójnym w szeregu $\text{KOH} < \text{KOH}/18\text{C6} < \text{KOH}/\text{C222}$. Efekt ten można wytłumaczyć w taki sposób, że wzrost szybkości deprotonacji monomeru w obecności ligandu jest większy od wzrostu szybkości propagacji.

Interesujące było określenie w badanych procesach roli hydratu $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, który tworzy się w reakcjach przedstawionych na schematach 1-3. Związek ten okazał się nieaktywny jako inicjator polimeryzacji, co wykazano w niezależnym eksperymencie. Jednakże, jego synteza w obecności 18C6 umożliwiła przeprowadzenie efektywnej polimeryzacji tlenku propylenu. Analiza polimeru (1d) metodą ^{13}C NMR wykazała obecność w makrocząsteczkach terminalnych grup hydroksylowych $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (65,3; 67,0 i 67,2 ppm), grup metoksy (rysunek 7) oraz znikomych ilości grup alliloksy, których sygnały są obecne na widmie dopiero po dużym ich wzmocnieniu.



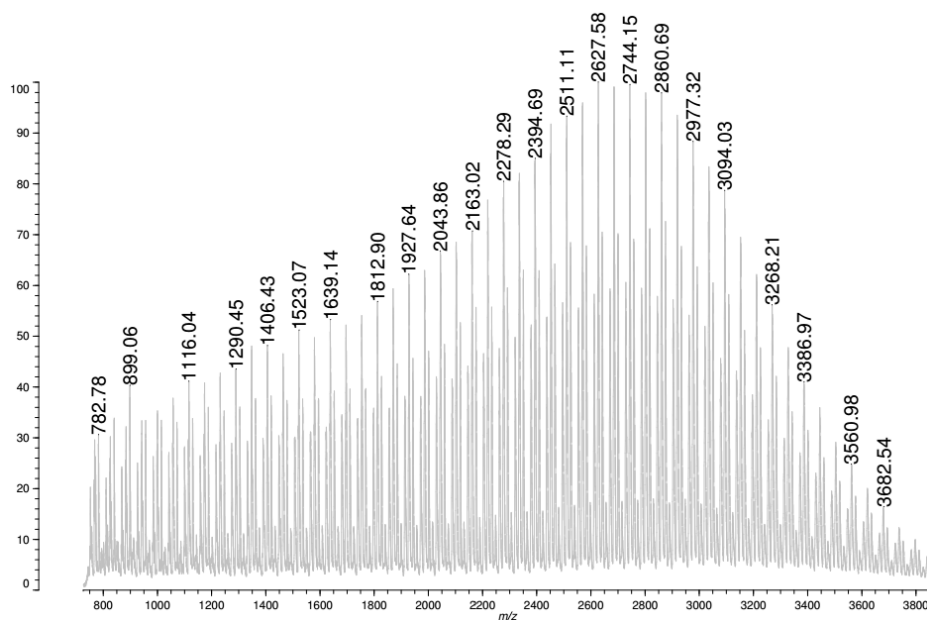
Rys. 7. Widmo ^{13}C NMR polimeru (1d)

Przyjęto, że w obecności $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/18\text{C}6$ tworzą się trzy rodzaje makrocząsteczek, a mianowicie **C**, **D** i **E** (rysunek 3 i 8). Ich udziały oszacowano odpowiednio na ok. 70, 20 i 10%.



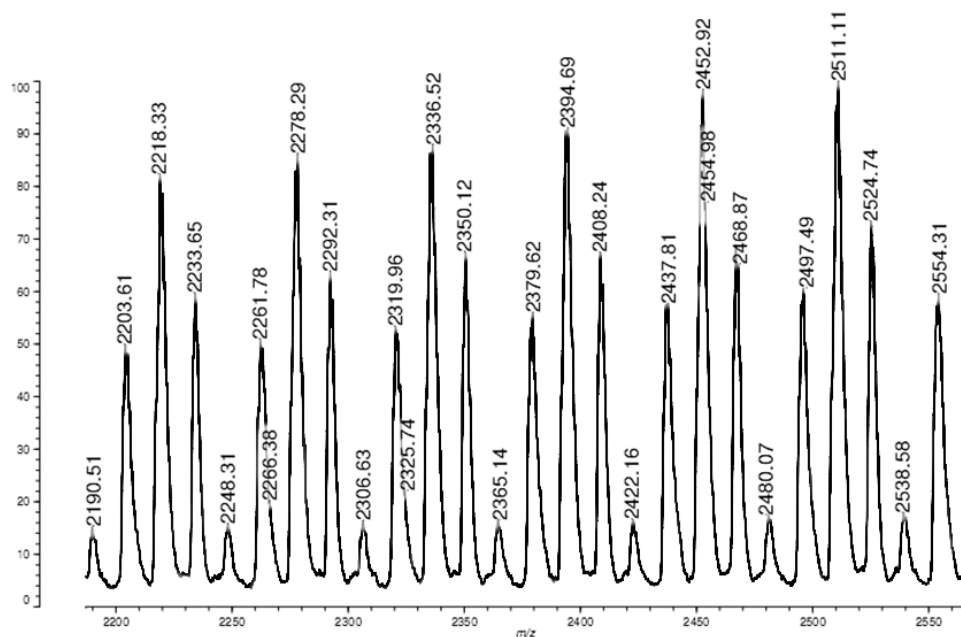
Rys 8. Rodzaje makrocząsteczek tworzących się w procesie polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/18\text{C}6$ (1d) (makrocząsteczki **C** przedstawiono na rys. 3)

Na widmie MALDI-TOF polimeru 1d (rysunek 9) zaobserwowano trzy serie sygnałów, które różnią się od siebie o wartość równą masie cząsteczkowej PO (58,08).



Rys. 9. Widmo MALDI-TOF polimeru (1d)

Część tego widma w zakresie m/z 2190 do 2560 wybrano do identyfikacji makrocząsteczek (rysunek 10).



Rys. 10. Fragment widma MALDI-TOF polimeru (1d)

Główna seria sygnałów od m/z 2218,3 do 2511,1 reprezentuje addukty jonów K^+ i makrocząsteczek zawierających początkowe grupy hydroksylowe, końcowe grupy metylowe oraz jeden dodatkowy atom tlenu. Na przykład, piki przy m/z 2278,2 i 2452,9 reprezentują takie makrocząsteczki (**D**) zawierające odpowiednio 38 i 41 merów PO ($M_{obl}=2278,1$ i $2452,3$). Seria sygnałów w zakresie m/z 2203,6 do 2497,5 reprezentuje addukty jonów K^+ z makrocząsteczek z dwoma terminalnymi grupami hydroksylowymi i jednym dodatkowym atomem tlenu. Na przykład piki przy m/z 2261,8 i 2437,8 reprezentują takie makrocząsteczki (**E**) z odpowiednio 38 i 41 merami PO ($M_{obl}=2264,1$ i $2438,3$). Kolejna seria sygnałów w zakresie m/z 2233,6 do 2524,7 reprezentuje addukty jonów K^+ z makrocząsteczkami zawierającymi dwie terminalne grupy metylowe i jeden dodatkowy atom tlenu. Na przykład piki przy m/z 2292,3 i 2468,9 reprezentują takie makrocząsteczki (**C**) z odpowiednio 38 i 41 merami PO ($M_{obl}=2292,1$ i $2466,3$).

Przyjęto, że w badanym procesie inicjowanie polimeryzacji zachodzi wyłącznie w wyniku nukleofilowego otwarcia pierścienia monomeru. $KOH \cdot H_2O/18C6$ nie deprotonuje monomeru, gdyż KOH tworzy wiązania wodorowe z wodą i jest bardzo słabą zasadą. Rzeczywistymi inicjatorami są związki **2** i **3** aktywowane ligandem 18C6. Wzrostowi łańcucha towarzyszy w tym przypadku reakcja przeniesienia łańcucha na wodę a nie na monomer, gdyż jest on znacznie słabszym kwasem. Skutkuje to tworzeniem się makrocząsteczek z grupami hydroksylowymi (**D** i **E**) i znikomą ilością grup alliloksy. Brak makrocząsteczek **D** i **E** w polimerach 1b i 1c wskazuje, że hydraty $KOH \cdot H_2O/18C6$ i $KOH \cdot H_2O/C222$ nie tworzą się lub są nieaktywne.

Najwyższą masę cząsteczkową $M_n=6000$ ma polimer otrzymany bez dodatku ligandu (1a). Polimery zsyntezowane w obecności 18C6 (1b) lub C222 (1c) mają niższe M_n , równe odpowiednio 4400 i 3800. Efekt ten może być związany ze wzrostem stężenia inicjatora w mieszaninie reakcyjnej, zwłaszcza w obecności C222. Najniższą wartość M_n ma polimer otrzymany w obecności hydratu $KOH \cdot H_2O/18C6$ (1d). Przyczyną tego efektu jest reakcja przeniesienia łańcucha na wodę. Następuje wówczas znaczne zwiększenie stężenia makrocząsteczek w mieszaninie reakcyjnej.

W następnej serii doświadczeń przeprowadzono polimeryzację przy wyższym początkowym stężeniu monomeru, równym $5,0 \text{ mol/dm}^3$ i niższym początkowym stężeniu inicjatora równym $0,05 \text{ mol/dm}^3$, w celu otrzymania polimerów o wyższych masach cząsteczkowych. Wyniki analiz polimerów zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Polimeryzacja PO inicjowana KOH w tetrahydrofuranie. $[PO]_0=5,0 \text{ mol/dm}^3$; $[KOH]_0=0,05 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0=[C222]_0=0,05 \text{ mol/dm}^3$; $[H_2O]_0=0,05 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C .

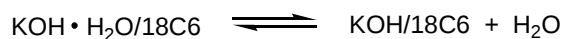
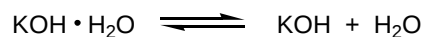
Nr	Inicjator	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (%-mol)	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (%-mol)	$-\text{OCH}_3$ (%-mol)
2a	KOH ^{1/}	6100	1,51	26,9	12,2	23,7	37,2
2b	KOH/18C6	4300	1,42	32,3	-	30,2	37,5
2c	KOH/C222 ^{2/}	3700	1,11	24,1	-	39,5	36,4
2d	KOH·H ₂ O/18C6	2500	1,09	2,0	-	66,8	31,2

^{1/} takie same wyniki uzyskano, gdy po zakończeniu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodano 18C6

^{2/} mieszanina reakcyjna była homogeniczna po upływie 2h

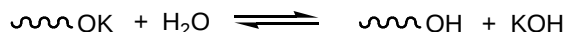
Dane zawarte w tabeli 3 różnią się znacząco od danych w tabeli 2. Po pierwsze, metodą ^{13}C NMR wykazano, że w polimerach 2a, 2b i 2c obecne są terminalne grupy hydroksylowe a ich udział wzrasta w kolejności $2a < 2b < 2c$.

Trzykrotny wzrost udziału grup hydroksylowych w porównaniu z polimerem 1d zaobserwowano w polimerze 2d otrzymanym wobec hydratu $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/18\text{C6}$. Przypuszczalnie, zmiana polarności mieszaniny reakcyjnej związana ze wzrostem początkowego stężenia monomeru i w konsekwencji ze zmniejszeniem stężenia polarnego rozpuszczalnika, sprzyja pojawieniu się w układzie wolnej wody (schemat 61).



Schemat 61. Dysocjacja hydratów związana ze zmianą polarności mieszaniny reakcyjnej.

Alkoholowe centra wzrostu łańcucha ulegają częściowo deprotonacji w reakcji z wodą (schemat 30), co powoduje pojawienie się makrocząsteczek z grupami OH.



Schemat 62. Deprotonacja centrów alkoholowych w reakcji z wodą

Druga różnica polega na tym, że następuje zmniejszanie się udziału grup nienasyconych oraz izomeryzacji w zależności od rodzaju inicjatora w kolejności $\text{KOH} > \text{KOH}/18\text{C6} > \text{KOH}/\text{C222}$ (tabela 3).

Zjawiska te mają przypuszczalnie związek ze znacznym wzrostem szybkości propagacji i zmniejszeniem szybkości deprotonacji monomeru w układach zawierających wodę w obecności 18C6 a zwłaszcza C222, który lepiej kompleksuje K^+ niż 18C6. Brak izomeryzacji grup alliloksy może być spowodowany zmniejszeniem stężenia polarnego rozpuszczalnika.

Warto zwrócić uwagę, że masy cząsteczkowe polimerów praktycznie nie uległy zmianie w porównaniu z poprzednią serią polimerów. Jest to przypuszczalnie związane z występowaniem reakcji przeniesienia łańcucha na wodę (schemat 61), która prowadzi do zwiększenia się stężenia makrocząsteczek w mieszaninie reakcyjnej.

Finalnie, polimeryzacje przeprowadzono przy najwyższym początkowym stężeniu początkowym monomeru, równym $10,0 \text{ mol/dm}^3$. Wyniki analizy polimerów zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Polimeryzacja PO inicjowana KOH w tetrahydrofuranie. $[PO]_0=10,0 \text{ mol/dm}^3$; $[KOH]_0=0,05 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0=[C222]_0=0,05 \text{ mol/dm}^3$; $[H_2O]_0=0,05 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C

Nr	Inicjator	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (%-mol)	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (%-mol)	$-\text{OCH}_3$ (%-mol)
3a	KOH ^{1/}	9000	1,51	35,5	4,7	23,8	36,0
3b	KOH/18C6	7400	1,32	29,6	-	40,3	30,1
3c	KOH/C222 ^{2/}	4300	1,18	23,5	-	49,5	27,0
3d	KOH·H ₂ O/18C6	2400	1,09	3,0	-	75,0	12,0

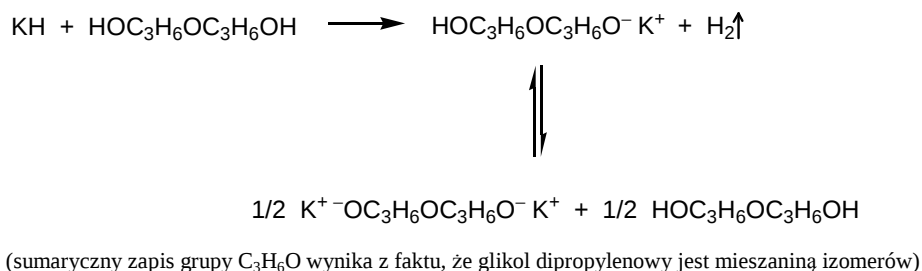
^{1/} takie same wyniki uzyskano, gdy po zakończeniu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodano 18C6

^{2/} mieszanina reakcyjna była homogeniczna po upływie 2h

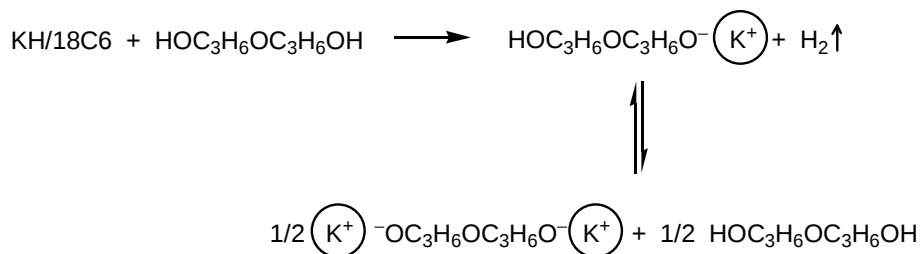
Podobnie, jak poprzednio, w badanych układach praktycznie nie zachodzi izomeryzacja. Wzrasta udział terminalnych grup hydroksylowych i zmniejsza się udział podwójnych wiązań w obecności ligandów. Przypuszczalnie, równowaga dysocjacji hydratów (schemat 61) przesunięta jest jeszcze dalej w prawo. Najwyższą masę cząsteczkową $M_n=9000$ ma polimer otrzymany bez dodatku ligandu. Masy cząsteczkowe polimerów zsyntezowanych w obecności ligandów 18C6 i C222 są również wyższe od uzyskanych poprzednio. Jest to związane z bardzo wysokim początkowym stężeniem monomeru.

1.2. Sól monopotasowa glikolu dipropylenowego

Inicjator ten został otrzymany w dwóch wariantach, to jest bez 18C6 (schemat 63) oraz aktywowany ligandem 18C6 (schemat 64) w roztworach tetrahydrofuranu.



Schemat 63. Synteza monopotasowej soli glikolu dipropylenowego bez dodatku ligandu.



(kółko oznacza cząsteczkę 18C6)

Schemat 64. Synteza monopotasowej soli glikolu dipropylenowego aktywowanej ligandem

Wyniki analiz otrzymanych polimerów przedstawiono w tabeli 5. Widma MALDI-TOF obu polimerów są podobne do widma polimeru 1d otrzymanego w obecności hydratu $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}/18\text{C6}$. Zaobserwowano sygnały należące do makrocząsteczek **C**, **D** i **E** (rysunek 3 i 8), główne sygnały reprezentują jednak makrocząsteczki **D**. Analiza polimerów metodą ^{13}C NMR wykazała dodatkowo obecność makrocząsteczek **A** (rysunek 3) z początkowymi grupami alliloksy, które nie ulegają izomeryzacji. Ich udział jest jednak niewielki (1,8 %-mol i 4,8 %-mol, odpowiednio dla polimeru 4a i 4b), co wskazuje, że inicjator praktycznie nie deprotonuje monomeru lecz otwiera jego pierścień.

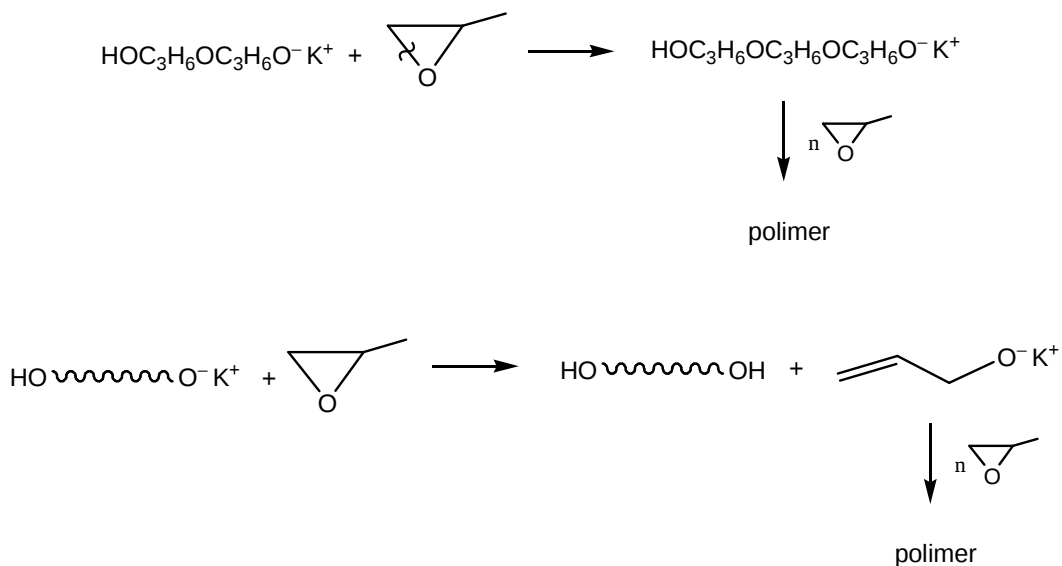
Tabela 5. Polimeryzacja PO inicjowana solą monopotasową glikolu dipropylenowego w tetrahydrofuranie. $[PO]_0 = 2,0 \text{ mol/dm}^3$; $[I]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C .

Nr	Inicjator	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (%-mol) ^{2/}	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol) ^{2/}
4a	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^- \text{K}^+ 1/$	2700	1,02	0,9	-
4b	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^- \text{K}^+ 1/$	3000	1,07	2,4	-

^{1/} główna forma inicjatora

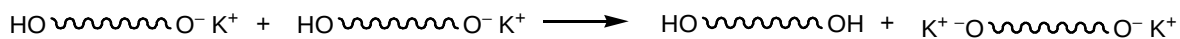
^{2/} udziały grup zawierających podwójne wiązanie zostały wyrażone w %-mol wszystkich grup terminalnych (obejmujących również grupy $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ i $-\text{OCH}_3$) w oparciu o intensywności sygnałów ^{13}C NMR atomów należących do tych grup.

Przebieg polimeryzacji zaproponowano na schemacie 65. W etapie inicjowania zachodzi głównie nukleofilowe otwarcie pierścienia oksiranowego.



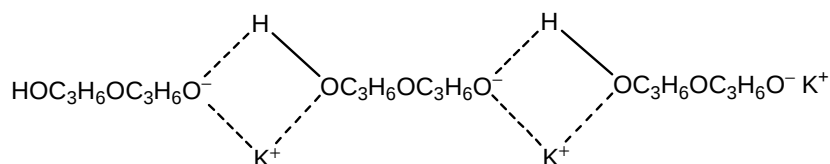
Schemat 65. Przebieg polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej monopotasową solą glikolu dipropylenowego

W czasie polimeryzacji zachodzi również wymiana kationu K^+ w wyniku deprotonacji grupy hydroksylowej obecnej w drugiej makrocząsteczce (schemat 66).



Schemat 66. Wymiana kationu K^+ spowodowana deprotonacją grupy OH

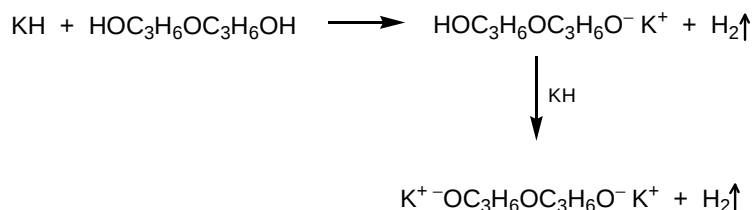
W efekcie zmniejsza się znacznie udział reakcji przeniesienia łańcucha na monomer i w konsekwencji liczba makrocząsteczek z podwójnym wiązaniem. Otrzymane polimery mają masy cząsteczkowe ok. 2,5 razy wyższe od teoretycznych ($M_{\text{obl}}=1160$), co wskazuje, że ponad połowa inicjatora nie bierze udziału w reakcji. Przypuszczalnie cząsteczki inicjatora tworzą trwałe agregaty jonowe przy pomocy wiązań wodorowych (schemat 67). Warto również zwrócić uwagę na wartości M_w/M_n polimerów bliskie 1, co wskazuje na bardzo małą dyspersyjność polimerów, zbliżoną do dyspersyjności polimerów żyjących.



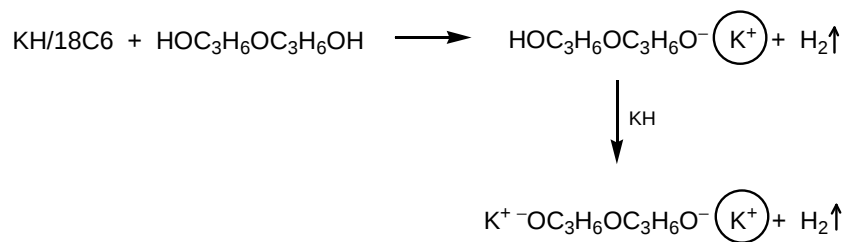
Schemat 67. Agregaty jonowe zbudowane z cząsteczek inicjatora z wykorzystaniem wiązań wodorowych

1.3. Sól dipotasowa glikolu dipropylenowego

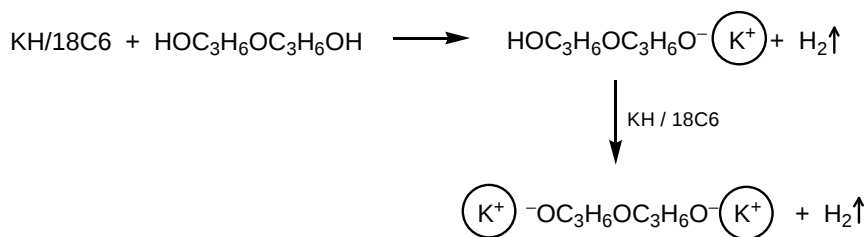
Inicjator ten został zsyntezowany w trzech wariantach, to jest bez 18C6 (schemat 68), z 18C6 kompleksującym jeden kation K^+ (schemat 69) oraz z 18C6 kompleksującym dwa kationy K^+ (schemat 70). Wszystkie trzy sole były rozpuszczalne w tetrahydrofuranie.



Schemat 68. Synteza dipotasowej soli glikolu dipropylenowego bez udziału ligandu



Schemat 69. Synteza dipotasowej soli glikolu dipropylenowego otrzymanej z udziałem ligandu ze skompleksowanym jednym kationem potasu



Schemat 70. Synteza dipotasowej soli glikolu dipropylenowego otrzymanej z udziałem ligandu ze skompleksowanymi dwoma kationami potasu

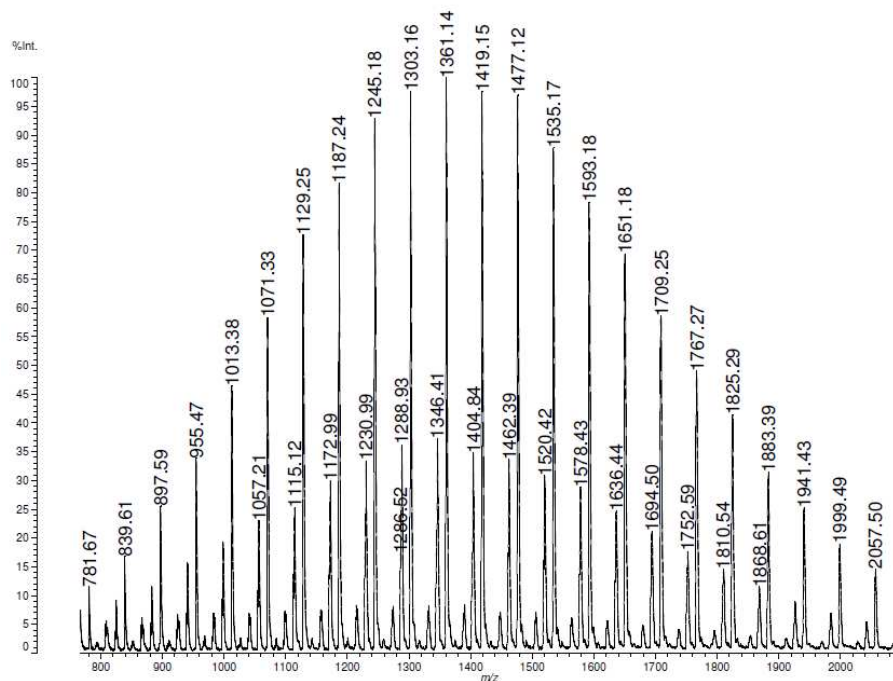
W tabeli 6 zaprezentowano wyniki analiz otrzymanych polimerów.

Tabela 6. Polimeryzacja PO inicjowana solą dipotasową glikolu dipropylenowego w tetrahydrofuranie. $[PO]_0 = 2,0 \text{ mol/dm}^3$; $[I]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C .

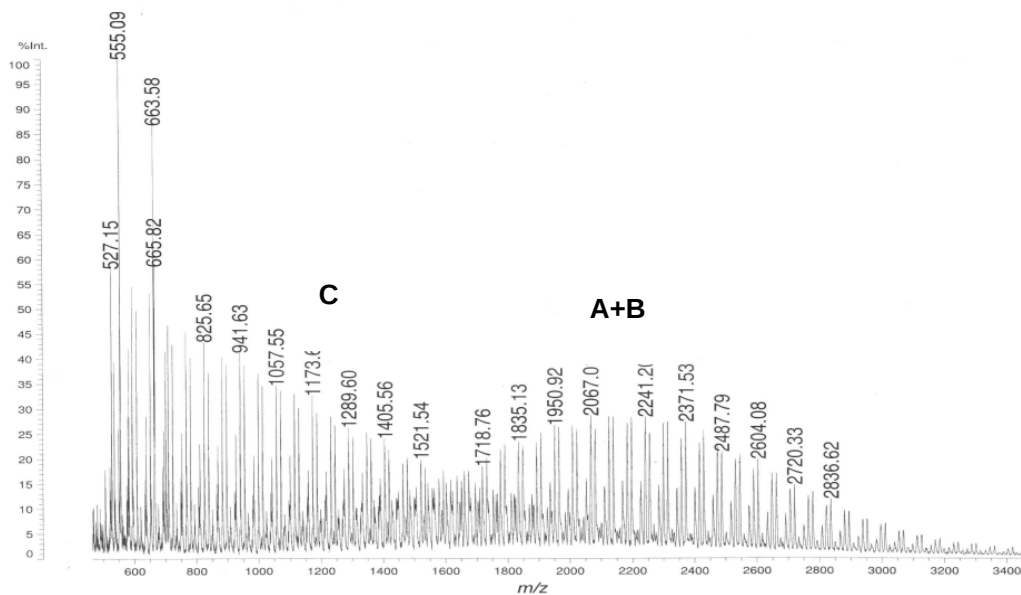
Nr	Inicjator	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (%-mol)	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol)
5a	$\text{K}^+ \text{O}^- \text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^- \text{K}^+$	3000	1,02	0,2	2,3
5b	$\text{K}^+ -\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^- \text{K}^+$	3400	1,16	0,5	9,0
5c	$\text{K}^+ -\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^- \text{K}^+$	2700	1,16	0,6	9,1

Widmo MALDI-TOF polimeru 5a jest bardzo podobne do widm polimerów 4a i 4b. Główne sygnały należą jednak do makrocząsteczek **C**, w których obie terminalne grupy są grupami $-\text{OCH}_3$ (rysunek 11). Na widmie ^{13}C NMR obecne są słabe sygnały od grup alliloksy i silniejsze pochodzące od grup *cis*-propenyloksy. Udział początkowych grup nienasyconych jest porównywalny z tym, który zaobserwowano dla polimeru 4b.

Widma MALDI-TOF polimerów 5b i 5c otrzymanych w obecności 18C6 różnią się znacząco od widma polimeru 5a. Oprócz serii sygnałów, należących głównie do makrocząsteczek **C**, na widmach występuje oddzielna seria sygnałów, reprezentująca makrocząsteczki o wyższych masach cząsteczkowych, które mają początkowe grupy alliloksy lub *cis*-propenyloksy i końcowe grupy metoksy (**A+B**) lub hydroksy (rysunek 12).



Rys. 11. Widmo MALDI-TOF polimeru 5a

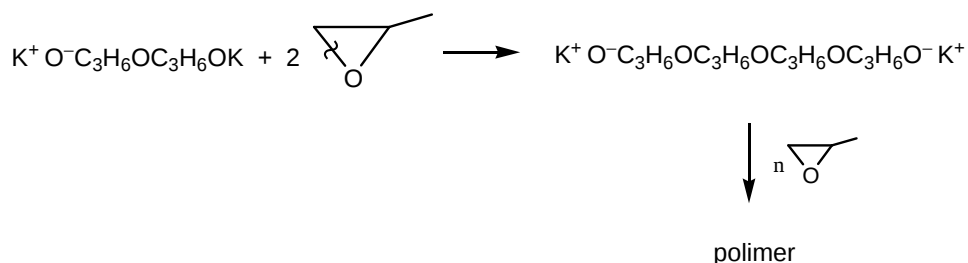


Rys. 12. Widmo MALDI-TOF polimeru 5c

Obecność wymienionych grup terminalnych potwierdziła analiza polimerów metodą ^{13}C NMR. Udziały grup zawierających podwójne wiązania są znacznie większe niż dla polimeru 5a (Tabela 6), co wskazuje na deprotonację monomeru przez inicjator. Około 19%

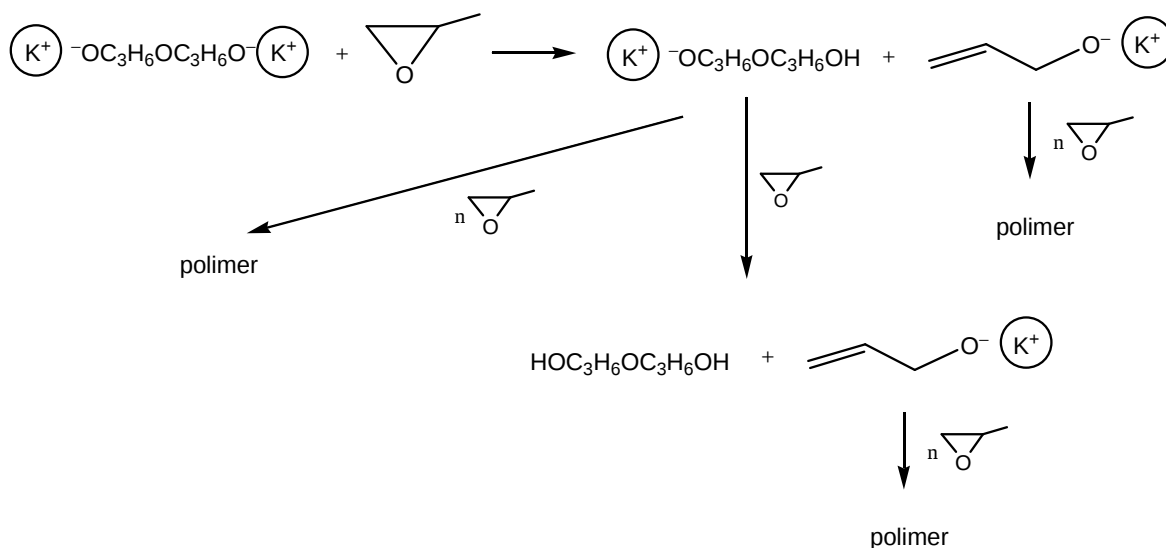
makrocząsteczek ma początkowe grupy z podwójnym wiązaniem, głównie *cis*-propenyloksy. Warto również zwrócić uwagę, że wyniki analiz polimerów (5b) i (5c) są bardzo podobne, mimo że, polimery zostały otrzymane przy innych ilościach 18C6.

W przypadku dipotasowych soli glikolu dipropylenowego bez dodatku 18C6 inicjowanie zachodzi w dwóch kierunkach głównie w wyniku nukleofilowego otwarcia pierścienia monomeru (schemat 71).



Schemat 71. Inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu w wyniku obecności soli dipotasowej glikolu dipropylenowego bez dodatku ligandu

W obecności inicjatora aktywowanego ligandem 18C6 inicjowanie przebiega natomiast w dużym stopniu w wyniku deprotonacji monomeru (schemat 72).



Schemat 72. Inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu w obecności soli dipotasowej glikolu dipropylenowego aktywowanej ligandem.

W efekcie propagacji powstają makrocząsteczki zawierające na początku grupy alliloksy. Jest ich jednak znacznie mniej niż makrocząsteczek z terminalnymi grupami alkoholowymi i hydroksylowymi. Te ostatnie mogą tworzyć duże agregaty za pomocą

wiązań wodorowych, co powoduje zmniejszenie szybkości propagacji i masy cząsteczkowej. W efekcie powstają dwie frakcje polimeru.

Zwraca uwagę ekstremalnie niska dyspersyjność polimeru 5a. Polimery 5b i 5c mają znacznie wyższą dyspersyjność, co wskazuje na duży udział reakcji przeniesienia łańcucha na monomer.

W następnym etapie badano wpływ wolnego glikolu dipropylenowego (DPG) na zawartość grup początkowych z podwójnym wiązaniem oraz izomeryzację grupy alliloksy. W tym celu przeprowadzono serię polimeryzacji inicjowanych solą dipotasową glikolu dipropylenowego z dwoma kationami K^+ kompleksowanymi ligandem 18C6 z dodatkiem 20, 40, 60, 80 i 100 %-mol glikolu w stosunku do inicjatora. Wyniki analiz polimerów zawarto w tabeli 7.

Tabela 7. Polimeryzacja PO inicjowana solą dipotasową glikolu dipropylenowego aktywowaną 18C6 z dodatkiem wolnego glikolu dipropylenowego (DPG) w tetrahydrofuranie. $[PO]_0 = 2,0 \text{ mol/dm}^3$; $[I]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0 = 0,2 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C.

Nr	Inicjator	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$CH_2=CHCH_2O-$ (%-mol)	<i>cis</i> - $CH_3CH=CHO-$ (%-mol)
6a	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 20%-mol DPG	1700	1,42	1,3	5,1
6b	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 40%-mol DPG	1900	1,24	2,4	2,9
6c	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 60%-mol DPG	1600	1,34	2,0	1,4
6d	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 80%-mol DPG	1800	1,25	1,9	0,5
6e	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 100%-mol DPG	1600	1,31	1,0	0,1

Analiza MALDI-TOF wykazała stopniowe zmniejszanie udziału frakcji zawierającej początkowe grupy z podwójnym wiązaniem ze wzrostem udziału glikolu. Stosując metodę ^{13}C NMR zaobserwowano zmniejszanie udziału początkowych grup z podwójnym wiązaniem, któremu towarzyszy coraz mniejsza skłonność do izomeryzacji (tabela 7). Na przykład, przy 20 %-mol DPG (6a) 10,2 % makrocząsteczek ma początkowe grupy *cis*-propenyloksy a 2,6% grupy alliloksy, natomiast przy 80 %-mol DPG (6d) tylko 1,0% makrocząsteczek ma na początku łańcucha grupy *cis*-propenyloksy a 3,8% - grupy alliloksy. Zmniejszenie się udziału grup z podwójnym wiązaniem jest spowodowane zmniejszaniem się zasadowości aktywnych centrów aktywnych wzrostu łańcucha $\sim O^- K^+$, które tworzą wiązania wodorowe z grupami wodorotlenowymi wolnego glikolu. Z tego samego powodu zmniejsza się udział izomeryzacji grup alliloksy do *cis*-propenyloksy.

Obecność glikolu powoduje wyraźne zmniejszenie się masy cząsteczkowej polimerów i wzrost ich dyspersyjności w odniesieniu do polimeru 5c. Przyczyną tego zjawiska jest reakcja przeniesienia łańcucha na glikol. Wzrost stężenia glikolu praktycznie nie wpływa jednak na masy cząsteczkowe polimerów, które zawarte są w zakresie $M_n = 1500 \div 1900$. Również dyspersyjność polimerów, aczkolwiek wysoka, mieści się w dość wąskim przedziale $1,24 \div 1,42$.

2. SYNTEZA POLI(TLENKU PROPYLENU) O ZWIĘKSZONEJ MASIE CZĄSTECZKOWEJ PRZY UŻYCIU SOLI DIPOTASOWYCH RÓŻNYCH GLIKOLI

2.1. Sole dipotasowe 1,2-propandiolu, 2,3-butandiolu, 1,3-butandiolu, 2,4-pentandiolu i 2,5-heksandiolu

Polimery otrzymane w obecności soli potasowych glikolu dipropylenowego miały dość niskie masy cząsteczkowe, co było związane z niskim początkowym stężeniem monomeru. W celu otrzymania produktów o wyższych masach cząsteczkowych przeprowadzono serię polimeryzacji tlenku propylenu przy wysokim początkowym stężeniu monomeru, równym $11,5 \text{ mol/dm}^3$ i niskim stężeniu inicjatora, równym $0,01 \text{ mol/dm}^3$. W charakterze inicjatorów zastosowano sole dipotasowe różnych glikoli aktywowane ligandem 18C6, w tym również zawierające dodatek wolnego glikolu.

W pierwszej serii polimeryzacji użyto soli dipotasowych glikoli, które nie zawierały w cząsteczkach centralnego atomu tlenu. Wyniki analiz otrzymanych polimerów przedstawiono w tabeli 8. Zwraca uwagę fakt, że we wszystkich przypadkach tworzą się polimery, składające się z dwóch frakcji. Niskocząsteczkowa frakcja polimeru (2) zawiera makrocząsteczki z początkowymi i końcowymi grupami metoksy. Stanowi ona 17-29 %-wag. polimeru i ma masę cząsteczkową w zakresie $3500 \div 5000$. Druga frakcja (1) stanowi 71-73 %-wag. polimeru i ma masę cząsteczkową ok. 3 razy wyższą od poprzedniej to jest w zakresie $12000 \div 16000$. Zawiera ona makrocząsteczki z początkowymi grupami alliloksy i końcowymi metoksy. Zaobserwowane efekty są nietypowe i można je wyjaśnić aktywacją cząsteczek inicjatora oraz centrów wzrostu łańcucha przez makrocycliczny ligand 18C6. Dzięki temu makroanion staje się silną zasadą, która deprotonuje monomer i silnym nukleofilem, który powoduje wzrost szybkości propagacji. Zwraca również uwagę stosunkowo niska dyspersyjność obu frakcji polimerów a zwłaszcza frakcji (1).

Tabela 8. Polimeryzacja PO inicjowana solami dipotasowymi różnych glikoli w tetrahydrofuranie
 $[PO]_0 = 11,5 \text{ mol/dm}^3$; $[I]_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C .

(1) oznacza frakcję polimeru z początkową grupą alliloksy i końcową metoksy

(2) oznacza frakcję polimeru z początkową i końcową grupą metoksy

Nr	Inicjator	Udział frakcji %-wag.	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)
7a	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{K}^+) - \text{OCH}_2\text{CHO} - (\text{K}^+) \end{array}$ sól dipotasowa 1,2-propandiolu + 20%-mol glikolu	(1) 75 (2) 25	16000 4700	1,1 1,3
7b	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{K}^+) - \text{OCH}_2\text{CHO} - (\text{K}^+) \end{array}$ sól dipotasowa 1,2-propandiolu + 50%-mol glikolu	(1) 83 (2) 17	13000 3500	1,1 1,2
7c	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{K}^+) - \text{OCHCHO} - (\text{K}^+) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sól dipotasowa 2,3-butandiolu	(1) 74 (2) 26	14000 4600	1,1 1,3
7d	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{K}^+) - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} - (\text{K}^+) \end{array}$ sól dipotasowa 1,3-butandiolu	(1) 75 (2) 25	15000 3600	1,1 1,2
7e	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{K}^+) - \text{OCHCH}_2\text{CHO} - (\text{K}^+) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sól dipotasowa 2,4-pentandiolu	(1) 79 (2) 21	15000 5000	1,1 1,2
7f	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{K}^+) - \text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} - (\text{K}^+) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sól dipotasowa 2,5-heksandiolu	(1) 77 (2) 23	12000 4000	1,1 1,2

2.2. Sole dipotasowe glikolu dipropylenowego i tripropylenowego

W ostatniej serii eksperymentów do inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu zastosowano sole dipotasowe glikoli zawierające w cząsteczkach centralny atom tlenu. Sole te były aktywowane ligandem 18C6 a polimeryzacje przeprowadzono przy wysokim początkowym stężeniu monomeru, równym $11,5 \text{ mol/dm}^3$ i niskim stężeniu inicjatora, równym $0,01 \text{ mol/dm}^3$.

Wyniki analiz otrzymanych polimerów zamieszczono w tabeli 9. Podobnie, jak poprzednio, powstały polimery składające się z dwóch frakcji różniących się udziałem, masą cząsteczkową oraz charakterem grup terminalnych w łańcuchach. Na szczególną uwagę zasługuje polimer 8a, w którym frakcja (1) osiągnęła masę cząsteczkową $M_n = 28000$. Jak dotąd, nie opisano dotychczas w literaturze metody syntezy poli(tlenku propylenu) o tak wysokiej masie cząsteczkowej na drodze polimeryzacji anionowej. Frakcji tej towarzyszy druga (2), której masa cząsteczkowa jest około trzykrotnie niższa $M_n = 8600$ od poprzedniej, ale udział jest prawie dwa razy wyższy. Dodatek wolnego glikolu powoduje zmniejszenie się mas cząsteczkowych obu frakcji. Nie zmieniają się natomiast ich udziały. Przy 20%-mol glikolu M_n obu frakcji zmniejsza się o około 40% (8c). Podobny efekt zaobserwowano również w polimeryzacji inicjowanej solą dipotasową glikolu tripropylenowego (8e), w tym także z dodatkiem 20%-mol glikolu (8f). Dodatek 50%-mol glikolu obniża M_n obu frakcji do poziomu charakterystycznego dla polimerów (7a-7f). Jest interesujące, że we wszystkich układach dyspersyjności obu frakcji są dość niskie i bardzo do siebie zbliżone.

Tabela 11. Polimeryzacja PO inicjowana solami dipotasowymi glikolu dipropylenowego i tripropylenowego aktywowanymi 18C6 w tetrahydrofuranie. $[PO]_0 = 11,5 \text{ mol/dm}^3$; $[I]_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[18C6]_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$. Temperatura 20°C.

- (1) oznacza frakcję polimeru z początkową grupą alliloksy i końcową metoksy lub hydroksy
 (2) oznacza frakcję polimeru z początkową i końcową grupą metoksy lub hydroksy

Nr	Inicjator	Udział frakcji, %-wag.	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)
8a	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ bez glikolu	(1) 64 (2) 36	28000 8600	1,1 1,2
8b	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 10%-mol glikolu	(1) 75 (2) 25	24000 8500	1,1 1,2
8c	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 20%-mol glikolu	(1) 70 (2) 30	17000 5500	1,1 1,2
8d	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 30%-mol glikolu	(1) 76 (2) 24	15500 5000	1,1 1,2
8e	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ bez glikolu	(1) 67 (2) 33	28000 8800	1,1 1,2
8f	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 20%-mol glikolu	(1) 83 (2) 17	17000 5000	1,1 1,2
8g	$(K^+)^-OC_3H_6OC_3H_6OC_3H_6O^-(K^+)$ + 50%-mol glikolu	(1) 75 (2) 25	14000 4000	1,1 1,2

Na obecnym etapie badań trudno jest wyjaśnić, dlaczego polimery otrzymane w obecności soli dipotasowej glikolu dipropylenowego i tripropylenowego mają znacznie wyższą masę cząsteczkową od polimerów otrzymywanych w obecności soli dipotasowych innych glikoli (Tabela 10).

Synteżowane polimery o zwiększonych masach cząsteczkowych można wykorzystać do produkcji na małą skalę elastomerów poliuretanowych o lepszych własnościach fizyko-mechanicznych. Jednak, aby tak się stało, należy je poddać wielu zabiegom w celu przekształcenia ich w oligo-diole. Po pierwsze, grupy alliloksy trzeba przeprowadzić w grupy

cis-propenyloksy w wyniku wysokotemperaturowej izomeryzacji. Po ich hydrolizie w obecności kwasu należy dokonać separacji obu frakcji przy użyciu odpowiednio dobranego układu rozpuszczalnik - nierozpuszczalnik, a po oddestylowaniu przeprowadzić reakcję z diizocyjanianem.

VII. WNIOSKI

- Wodorotlenek potasu oraz sole dipotasowe glikoli efektywnie inicjują polimeryzację tlenku propylenu w roztworze tetrahydrofuranu, w łagodnych warunkach, to jest w temperaturze pokojowej i pod normalnym ciśnieniem.
- Wodorotlenek potasu inicjuje polimeryzację tlenku propylenu głównie w wyniku deprotonacji monomeru, dając allilan potasu i wodę; w innej reakcji powoduje otwarcie pierścienia monomeru z utworzeniem monopotasowej soli glikolu propylenowego, a następnie pochodnej dipotasowej.
- W polimeryzacji prowadzonej w obecności wodorotlenku potasu przy wysokim stężeniu monomeru następuje wyraźne zwiększenie masy cząsteczkowej poli(tlenku propylenu) do wartości maksymalnej równej 9000, czyli ponad dwukrotnie wyższej od osiąganey w przemyśle.
- Mono- i dipotasowa sól glikolu dipropylenowego inicjują polimeryzację głównie poprzez otwarcie pierścienia monomeru.
- Zastosowanie dipotasowej soli glikolu dipropylenowego lub tripropylenowego aktywowanej ligandem 18-korona-6 umożliwia otrzymanie frakcji poli(tlenku propylenu) o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej równej 28000, której towarzyszy frakcja o trzykrotnie niższej masie cząsteczkowej; synteza poli(tlenku propylenu) o tak wysokich masach cząsteczkowych na drodze polimeryzacji anionowej nie została dotychczas opisana w literaturze.
- Dodatek wolnego glikolu w ilości, na przykład 30%-mol w stosunku do inicjatora skutkuje zmniejszeniem mas cząsteczkowych obu frakcji do, odpowiednio 15500 i 5000, co jest spowodowane reakcją przeniesienia łańcucha na glikol.
- Masy cząsteczkowe poli(tlenku propylenu) zsyntezowanego w obecności soli dipotasowych innych glikoli aktywowanych ligandem 18-korona-6 są niższe i wynoszą odpowiednio, 12000 – 16000 i 3500 – 5000; przyczyna tego zjawiska nie została wyjaśniona.

- Otrzymane polimery o wyższych masach cząsteczkowych mogą służyć do syntezy poliuretanów o zwiększonej elastyczności po przeprowadzeniu ich w oligo-diole w wyniku wysokotemperaturowej izomeryzacji grup alliloksy do *cis*-propenyloksy a następnie ich hydrolizy.

VIII. LITERATURA

- [1] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire 2005
- [2] O. Bayer, *Angewandte Chemie*, 1947, A59, 257
- [3] P. F. Bruins (Ed.), *Polyurethane Technology*, Interscience Publishers, London, UK, 1969
- [4] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, F. I. USA, 1999
- [5] B. Erusalimskii, *Ionnaja polimerizacija poljarnych monomerow*, Izdatelstwo Nauka, Leningrad, 1970
- [6] L. E. St. Pierre, *Polymers from 1, 2-Epoxides: I. Chemistry*, w: *Polyethers*, N. G. Gaylord, Interscience Publishers, New York, 1963
- [7] Z. Jedliński, J. Kasperczyk, A. Dworak, B. Matuszewska, *Macromol. Chem.* 183 (1982) 587
- [8] A. Sato, T. Hirano, M. Suga, M. Tsuruta, *Polym. J.*, 9 (1977) 209
- [9] L. E. St. Pierre, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 3432
- [10] E. C. Steiner, R. R. Pelletier, L. O. Trucks, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4678
- [11] J. Pluciński, H. Matyschok, R. Janik, H. Prystasz, *Angew. Makromol. Chem.* 97 (1981) 35
- [12] G. Gee, W. C. Higginson, K. Taylor, M. W. Thenholme, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4298
- [13] G. Gee, W. C. Higginson, G. T. Merall, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1345
- [14] N. N. Lebede, J. Baranov, *Vysokomol. Soed.* 8 (1966) 198
- [15] G. Gee, W. C. Higginson, P. E. Levesley, K. J. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1338
- [16] Y. Ishii, S. Sakai, *1, 2-Epoxides, w: Ring-Opening Polymerization*, K. J. Ivin, T. Saegusa (Eds.), Vol. I, Elsevier Applied, Science Publisher, London 1984
- [17] S. Inoue, T. Aida, *Cyclic Ethers, w: Ring-Opening Polymerization*, K. J. Ivin, T. Saegusa (Eds.), Vol. I, Elsevier Applied, Science Publishers, 1984
- [18] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, N. R. McFarlane, *Polymer* 10 (1969) 653
- [19] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny, *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) 1295
- [20] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Chem. Stos.* 30 (1986) 221
- [21] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Macromol. Chem.* 193 (1992) 531
- [22] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2656
- [23] M. Szwarc, *Nature (London)* 178 (1956) 1168

- [24] Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6094
- [25] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Sokół, J. Grobelny, H. Janeczek, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5193
- [26] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Piekarnik, A. Maercker, *Curr. Org. Chem.* 12 (2008) 564
- [27] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *J. Org. Chem.* 64 (1990) 8990
- [28] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, B. Morejko-Buż, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1065
- [29] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 409
- [30] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, T. Bieg, *J. Organomet. Chem.* 672 (2003) 43
- [31] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Maercker, W. Demuth, *J. Organomet. Chem.* 590 (1999) 153
- [32] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, T. Bieg, *J. Organomet. Chem.* 660 (2002) 6
- [33] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, B. Trzebicka, W. Sułkowski, *React. Funct. Polym.* 67(2007) 120
- [34] A. A. Solovyanov, K. S. Kazanski, S.G. Entelis, *Vysokomol. Soed. Ser. B*, 11 (1969) 169
- [35] S. Penczek, M. Cypriak, A. Duda, P. Kubisa, S. Słomkowski, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 247
- [36] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Chem. Rev.* 85 (1985) 271
- [37] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 175
- [38] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny, *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) 1301
- [39] S. Penczek, P. Kubisa, *Cationic Ring-Opening Polymerization*, Hanser Publisher, München 1993
- [40] S. Penczek, H. Sekiguchi, P. Kupisa, *Activated Monomer Polymerization of Cyclic Monomers*, w: K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl, *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York 1997
- [41] K. Brzezińska, R. Szymański, P. Kupisa, S. Penczek, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 7 (1986) 1

- [42] J. Furukawa, T. Saegusa, *Polymerization of Aldehydes and Oxides*, Interscience Publishers, New York 1963
- [43] I. Penczek, S. Penczek, *Macromol. Chem.* 67 (1963) 203
- [44] P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, *Adv. Polym. Sci.* 4 (1967) 528
- [45] S. Penczek, *Wiad. Chem.* 16 (1962) 643, 717; 17 (1963) 29
- [46] N. G. Gaylord (Ed.), *Polyethers: Polyalkylene Oxides and Other Polyethers*, w: *High Polymers*, Interscience Publishers, New York 1963
- [47] B. A. Rozenberg, E. B. Ludwig, *Uspiechi w oblasti polimerizacji geterociklov*, Izd. Khimija, Moskwa 1966
- [48] S. Boilean, *Comprehensive Polymer Sci.*, Vol. 3, G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (Eds.), Pergamon Press, Oxford 1989
- [49] D. Holter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polym.* 48 (1997) 30
- [50] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, 32 (1999) 4240
- [51] A. Sunder, J. Heinemann, H. Frey, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2499
- [52] R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromolecules* 27 (1994) 320
- [53] A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules*, 33 (2000) 309
- [54] A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Adv. Mater.* 12 (2000) 235
- [55] P. Knischka, P. Lutz, A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules* 33 (2000) 315
- [56] A. T. Royappa, N. Dalal, M. W. Giesse, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2290
- [57] A. T. Royappa, M. L. Vogt, V. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 1344
- [58] A. T. Royappa, *J. Chem. Educ.* 79 (2002) 81
- [59] P. Dimitrov, S. Rangelov, A. Dworak, C. B. Tsvetanov, *Macromolecules* 37 (2004) 1000
- [60] V. Istratov, H. Kautz, Y. K. Kim, R. Schubert, H. Frey, *Tetrahedron* 59 (2003) 4017
- [61] J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Chem. Rev.* 99 (1999) 845
- [62] A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 233
- [63] H. F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C. W. Wan, *Tetrahedron* 54 (1998) 8543
- [64] I. Cuadrado, M. Moran, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* 395 (1999) 193
- [65] G. Łapienis, S. Penczek, *Macromolecules* 33 (2000) 6630
- [66] Y. Gnanou, P. J. Lutz, P. Rempp, *Makromol. Chem.* 189 (1998) 2885
- [67] K. Naraghi, Y. Ederie, D. Haristoy, P. Lutz, *Polym. Prep.* 38 (1997) 599
- [68] J. L. Six, Y. Gnanou, *Macromol. Symp.* 95 (1995) 137
- [69] A. Dworak, A. Kowalczyk-Bleja, B. Trzebicka, W. Wałach, *Polym. Bull.* 49 (2002) 9

- [70] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, W. Pisarski, M. Lanzendörfer, A. Müller, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 716
- [71] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, W. Pisarski, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 259
- [72] B. Morejko, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, B. Piekarnik, T. Niedziela, B. Trzebicka, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 669
- [73] A. Stolarzewicz, B. Morejko, Z. Grobelny, B. Trzebicka, W. W. Sułkowski, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 120
- [74] S. Penczek, T. Biela, G. Łapienis, *Polimery* 47 (2002) 600
- [75] A. S. Hoffman, *Radiat. Phys. Chem.* 18 (1981) 323
- [76] J. M. Rosiak, P. Ulański, L. A. Pajewski, F. Yoshii, K. Makuuchi, *Radiat. Phys. Chem.* 46 (1995) 161
- [77] *The ICI Polyurethanes Book, Second Edition*, G. Wods (Ed.), John Wiley & Sons, Chicester, UK 1990
- [78] *Telechelic Polymers, Synthesis and Applications*, E. J. Goethals (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL USA 1989
- [79] J. H. Saunders and K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I Chemistry*, Interscience Publishers, New York, USA 1962
- [80] J. H. Saunders, and K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II Technology*, Interscience Publishers, New York, USA 1964
- [81] *Plastic Foams*, K. C. Frisch, J. H. Saunders, (Eds.), Marcel Dekker, New York, USA 1972
- [82] *Polyurethanes Handbook*, G. Oertel (Ed.), Hanser Verlag, München, Germany 1985
- [83] A. E. Johnson, P. D. Coates, M. W. R. Brown, *Reactive Processing of Polymers*, Rapra Review Reports, No. 73, vol. 7, No. 1, Rapra Technology, Shrewsbury, UK 1994
- [84] J. A. Brydson, *Thermoplastic Elastomers: Properties and Applications*, Rapra Review Report No. 81, vol. 7, No. 9, Rapra Technology, Shrewsbury, UK 1995
- [85] G. W. Woods, *Flexible Polyurethanes Foams, Chemistry and Technology*, Applied Science Publishers, Englewood, NJ, USA 1982
- [86] H. Ulrich in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J. I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, USA 1987
- [87] H. Ulrich in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, J. I. Kroschwitz (Ed.) Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, USA 1997

- [88] S. G. Entelis, V. V. Evreinov, A. I. Kuzaiev, *Reactive Oligomers*, Brill Publishers, Moscow, Russia 1988
- [89] B. G. Bill, *Chemtech*, 3 (1973) 10, 613
- [90] F. E. Bailey, Jr., V. Koleske, *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Surfactant Science Series, Vol. 35, Marcel Dekker, Inc., New York, USA 1991
- [91] K. Schauerte, M. Dahm, W. Diller, K. Uhlig, w: *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*, G. Oertel (Ed.), Hanser Verlag, New York, USA 1985
- [92] Y. C. Jen, *Polyols from Ethylene Oxide and Propylene Oxide*, Process Economics No. 45, Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, USA 1982
- [93] H. R. Friedly w: *Reaction Polymers*, W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich (Eds.), Hanser Publishers, New York, USA 1992
- [94] N. Clinton, P. Matlok w: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition, Vol. 6, R. Kirk, D. F. Othmer (Eds.), Wiley, Interscience Publishers, New York, USA 1986
- [95] *Flexible Polyurethane Foams*, 2nd edition, R. Herrington, K. Hock (Eds.), Dow Chemical Company, Midland, MI, 1997
- [96] K. Schauerte, M. Dahm, D. Dittler, K. Uhlig, w: *Polyurethane Handbook*, G. Oertel (Ed.), Hanser, New York, USA 1985
- [97] F. Heatley, J. F. Ding, G. E. Yu, C. Booth, T. G. Blease, *Makromolekulare Chemie*, Rapid Commun. 14 (1993) 12, 819
- [98] G. E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, *J. Polym. Sci: Polymer Chemistry*, 32 (1994) 6, 1131
- [99] G. E. Yu, A. J. Masters, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 5, 1517
- [100] G. E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, *Eur. Pol. J.* 31 (1995) 589
- [101] H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *Acta Polymerica* 33 (1982) 34
- [102] H. Becker, G. Wagner, *Acta Polymerica*, 35 (1984) 28
- [103] J. F. Ding, F. Heatley, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 895
- [104] G. J. Dege, R. I. Harris, J. S. McKenzie, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 13
- [105] H. M. J. Brons, H. De Vos, inventors, Shell Oil Company, assignee; US 6, 504, 062, 2003
- [106] E. Santacesaria, M. Di Serio, L. Lisi, D. Gelosa, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29 (1990) 5, 719

- [107] M. Di Serio, G. Vairo, P. Iengo, F. Felippone, E. Santacesaria, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 11, 3848
- [108] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Garaffa, G. Addino, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 11, 2413
- [109] A. C. Houston, E. J. Campbell, inventors, Shell Research, Ltd., assignee; GB 870, 457, 1961
- [110] W. D. Beauchamp, R. E. Both, E. R. Degginer, inventors, Allied Chemical Corporation, assignee; US 3, 016, 404, 1962
- [111] T. John, Jr., J. D. T. Hutcison, inventors, BASF Wyandotte Corporation, assignee; US 3, 833, 669, 1974
- [112] J. A. Muzzio, inventor; BASF Wyandotte Corporation, assignee; US 4, 029, 879, 1977
- [113] F. Stoenescu, M. Ionescu, V. Dumitriu, I. Michalache, inventors; Centrul De Cercetari Pentru Materiale Plastice, assignee; RO 75, 773, 1981
- [114] J. G. Perry, W. A. Spelyng, inventors; BASF Corporation, assignee; EP 376, 157A3, 1990
- [115] J. A. Muzzio, inventor; BASF Wyandotte Corporation, assignee; US 4, 137, 398, 1979
- [116] J. E. Tyre, F. G. Willeboordse, inventors; Union Carbide Corporation, assignee; US 3, 388, 169, 1968
- [117] H. Hetzel, P. Gupta, R. Nast, H. Echterhof, U. Brocker, inventors; Bayer AG assignee; US 4, 482, 750, 1984
- [118] S. M. Andrew, w: *60 Years of Polyurethanes*, J. E. Kreston, E.W. Eldred (Eds.), Technomic Publishing, Lancaster, PA, USA 1990
- [119] L. B. Barry, M. I. Richardson, w: *Proceedings of 33rd SPI Annual Technical/Marketing Conference*, Orlando, FL, USA 1990
- [120] J. Milgram, inventor; The General Tire & Rubber, assignee; US 3, 278, 457, 1966
- [121] R. J. Herold, R. A. Livigni, *Polymer Prep.* 13 (1972) 1, 545
- [122] R. J. Herold, R. A. Livigni, w: *Polymerization Kinetics and Technology*, N. A. J. Platzer (Ed.), Advances in Chemistry Series No. 128, ACS, Washington, DC, USA 1973
- [123] R. J. Herold, *Macromol. Synth.* 5 (1974) 9
- [124] R. A. Livigni, R. J. Herold, O. C. Elmer, S. L. Aggarwal w: *Polyethers*, E. J. Vanderberg (Ed.), American Chemical Symposium No. 6, ACS, Washington, DC, USA 1975
- [125] J. Kuyper, G. Boxhoorn, *J. Catal.*, 105 (1987) 1, 163

- [126] D. F. Mullica, W. O. Milligan, G. W. Beall, W. I. Reeves, *Acta Cryst.*, B34, 12 (1978) 12, 3558
- [127] T. Hiromitsu, O. Shigeyuki, I. Masaki, Y. Shigeaki, inventors; Asahi Glass Co., Ltd., assignee; JP 3115430A2, 1991
- [128] C. Smith, J.W. Reisch, J. M. O'Connor, *J. Elast. Plast.* 24 (1992) 4, 306
- [129] B. Le-Khac, H. R. Hinney, P. T. Bowman, inventors, Arco Chemical Technology, assignee; US 5, 627, 122, 1997
- [130] J. Hoffmann, P. Ooms, P. Gupta, M. Schneider, W. Schäfer, inventors, Bayer AG, assignee; WO 99/33562A2, 1991
- [131] J. A. Pazos, T. T. Shih, inventors; Arco Chemical Technology, assignee; US 5, 589, 012, 1997
- [132] L. Xiaohua, K. Maoguing, W. Xinkui, *China Synth. Rubber Ind.*, 24 (2001) 3, 147
- [133] S. Chen, L. Chen, w: *Proceedings of the API Annual Technical and Marketing Conference, Polyurethanes 2002*, Salt Lake City, UT, USA 2002
- [134] S. Chen, I. I. Walker, R. M. Wehmeyer, R. H. Whitmarsh, D. C. Molzahn, W. P. Diaris, D.E. Laycock, J. W. Weston, R. J. Elwell, inventors; Dow Global Technologies Inc., assignee; US 6, 642, 423, 2003
- [135] J. Schuchardt, S. Harper, w: *Proceedings of the 32nd Annual Polyurethane Technical Marketing Conference*, San Francisco, CA, USA 1989
- [136] J. W. Reisch, D. M. Capone, *Elastomerics* 123 (1991) 4, 18

IX. DOROBEK NAUKOWY

PUBLIKACJE

1. Z.Grobelny, A. Stolarzewicz, M.Szczepański, A. Maercker „Electron-Transfer Reduction of Butyryloxymethyloxirane with Alkalide K^-, K^+ (15-crown-5)₂” *Lett. Org. Chem.* **2006** (3), 564-566.
2. Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Swinarew, M. Szczepański, A. Maercker „Electron-Transfer Processes Mediated by Alkalides: A Critical Approach” *Mini-Rev. Org. Chem.* **2007** (4), 143-157.
3. Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Szczepański, B. Piekarnik „Polimeryzacja anionowa inicjowana reagentami przenoszącymi elektrony” *Wiad. Chem.* **2008** (62), 851-873.
4. Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Szczepański, M. Sokół „Formation and Decomposition of Potassium Potassides Complexed Crown Ethers in Tetrahydrofuran Solution” *Curr. Org. Chem.* **2008** (12), 1040-1049.

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Szczepański, A. Swinarew „Sposób otrzymywania poli(tlenku propylenu), Zgł. Patent. nr P.395493 [WIPO ST 10/C PL 395493] 1.07.2011 (patent został udzielony przez Urząd Patentowy na rzecz Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w dn. 19.12.2013)

UDZIAŁ W KONFERENCJACH

1. A. Swinarew, W. Pisarski, Z. Grobelny, B. Piekarnik, M. Szczepański, A.Stolarzewicz, J. V. Gražulevičius, V. Getautis, T. Niedziela, B. Trzebicka, H. Flakus, A. Michta - „Gwiazdziste polietery luminescencyjne: ich struktura i właściwości” – 50 Zjazd PTCh i SliTPCh, **Toruń 2007**.

2. B. Piekarnik, A. Swinarew, M. Szczepański, A. Stolarzewicz, T. Niedziela, B. Trzebicka - „Synteza poli(glicydoli) o budowie gwiazdzistej z końcowymi grupami hydroksylowymi” – 50 Zjazd PTCh i SliTPCh, **Toruń 2007**.
3. Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Szczepański, B. Piekarnik, A. Swinarew, A. Maercker – „Selektywne otwarcie wiązania C-O w eterach i estrach pod działaniem alkalidów” – 51Zjazd PTCh i SliTPCh, **Opole 2008**.
4. A. Swinarew, W. Pisarski, B. Piekarnik, M. Szczepański, Z. Grobelny, T. Niedziela, A. Michta, H. Flakus – „Właściwości fotoluminescencyjne gwiazdzistych polimerów w roztworze i ciele stałym” - 51Zjazd PTCh i SliTPCh, **Opole 2008**.
5. B. Piekarnik, A. Swinarew, W. Pisarski, M. Szczepański, Z. Grobelny, M. Sokół, A. Cichoń, A. Stolarzewicz – „Synteza i właściwości wybranych polieterów gwiazdzistych” - 51Zjazd PTCh i SliTPCh, **Opole 2008**.
6. Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Szczepański, J. Dzik, B. Piekarnik, A. Swinarew - „O reakcjach związków potasoorganicznych powstających w procesach redukcji eterów i laktonów z alkalidami” – 52 Zjazd PTCh i SliTPCh, **Łódź 2009**.
7. Justyna Jurek, Zbigniew Grobelny, Marcin Szczepański, Andrzej Swinarew, Sylwia Golba, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, Marek Matlengiewicz, Danuta Kwapulińska - „Influence of macrocyclic ligands and water on propylene oxide polymerization initiated with potassium hydroxide in tetrahydrofuran” - 55 Zjazd PTCh i SliTPCh, **Białystok 2012**.
8. Justyna Jurek, Zbigniew Grobelny, Marcin Szczepański, Andrzej Swinarew, Sylwia Golba, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, Marek Matlengiewicz, Danuta Kwapulińska - „Study on propylene oxide polymerization initiated with mono- and dipotassium salts of dipropylene glycol considering the influence of 18-crown-6” - 55 Zjazd PTCh i SliTPCh, **Białystok 2012**.

