

Sposób otrzymywania poli(tlenku propylenu)

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania poli(tlenku propylenu) na drodze polimeryzacji anionowej.

Polimery tlenku propylenu, a także tlenku etylenu, z dwoma lub większą liczbą końcowych grup wodorotlenowych używane są głównie do syntezy elastomerów i pianek poliuretanowych. Polimeryzacja tlenku etylenu prowadzi do produktów o żądanych masach cząsteczkowych, natomiast podczas polimeryzacji tlenku propylenu zachodzi reakcja przeniesienia łańcucha na monomer, w wyniku której liczbowo średnia masa cząsteczkowa (M_n) poli(tlenku propylenu) zostaje ograniczona do około 1500 – 2000. Polimer ten zawiera frakcję monooli, składającą się z makrocząsteczek mających na początku łańcucha wiązanie podwójne, zwykle w postaci zarówno grupy alliloksy jak i propenyloksy, a ich obecność powoduje defekty w budowie poliuretanów.

Dlatego też od szeregu lat podejmowane były próby ograniczenia tej reakcji ubocznej i uzyskania poli(tlenku propylenu) o wyższych masach cząsteczkowych, co przedstawiono na przykład w publikacjach: A. Stolarzewicz, H. Becker, G. Wagner, *Acta Polymer.* 32 (1981) 483; H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *Acta Polymer.* 32 (1981) 764; H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *Acta Polymer.* 33 (1982) 34; H. Becker, G. Wagner, *Acta Polymer.* 35 (1984) 28, a ostatnio w pracy G. Cendejas, C.A. Flores-Sandoval, N. Huitron, R. Herdera, L.S. Zamudio-Rivera, H.I. Beltran, F. Vazquez, *J. Mol. Struct.* 879 (2008) 40. Okazało się przy tym, że grupy propenyloksy można przekształcać w grupy wodorotlenowe przez traktowanie polimeru kwasem, co znacząco zmniejsza nienasyconosc; zjawisko to omawiane jest na przykład w książce M. Ionescu,

Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire 2005, a także w publikacji G.J. Dece, R.L. Harris, J.S. MacKenzie, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3374 oraz w patencie USA 5,962,748 (05.10.1999). W tym ostatnim podano także sposób przekształcania grup alliloksy w propenyloksy.

Dotychczas jednak tylko jedno z proponowanych rozwiązań, zastrzeżone patentami USA o numerach 3,278,457 (11.09.1966), 4,477,589 (16.10.1984), 5,498,583 (12.03.1996) i 5,627,120 (06.05.1997) rozszerzonym na Polskę z numerem 187097 (decyzję o udzieleniu patentu ogłoszono 31.05.2004), znalazło zastosowanie w skali przemysłowej. Opiera się ono na użyciu kompleksów dimetalicznych cyjanków (DMC), a szczególnie układów zawierających cynk i kobalt, bazujących na sześciocyjanokobaltanie cynkowym $\text{Zn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$, jako inicjatorów polimeryzacji. Szczególną aktywność DMC osiągnięto w obecności alkoholu *tert*-butylowego jako środka kompleksującego i glikolu propylenowego lub glikolu etylenowego, względnie z dodatkiem chlorku cynku, dimetoksyetanu jako ligandu i wody. Metoda ta umożliwiła uzyskanie poli(tlenku propylenu) o M_n rzędu 10 000 i o zmniejszonej istotnie zawartości frakcji monooli, a następnie poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych z tego polieteru elastomerów poliuretanowych, co opisano między innymi w artykule przeglądowym A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, *Wiad. Chem.* 54 (2000) 127.

Większość jednak dostępnych handlowo polimerów tlenku propylenu produkuje się w znany ogólnie sposób. Na początku prowadzi się reakcję wodorotlenku potasu z glikolem propylenowym względnie z gliceryną, oddestylowuje pod próżnią wydzieloną wodę, a następnie do reaktora wprowadza monomer. Polimeryzacja zachodzi pod ciśnieniem kilku atmosfer, w temperaturze rzędu 110 – 120 °C. Po wyczerpaniu monomeru do mieszaniny reakcyjnej zwykle dodaje się jeszcze tlenek etylenu, celem zwiększenia masy cząsteczkowej polimeru i uzyskania pierwszorzędowych grup alkoholowych, które następnie przekształca się w końcowe grupy wodorotlenowe. Otrzymane w ten sposób polieterodiole lub odpowiednio polieterotriole mają M_n jedynie do około 3000, co jest ich podstawową niedogodnością.

Przedstawiona w niniejszym opisie patentowym nowa metoda syntezy poli(tlenku propylenu) opiera się na zmianie sposobu prowadzenia procesu w jego początkowej fazie.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastąpienie wodorotlenku potasu przez wodorek potasu i użycie różnych alkoholi z dwoma lub większą liczbą grup wodorotlenowych, korzystnie z dodatkiem ligandu, umożliwia otrzymanie poli(tlenku propylenu) o M_n rzędu 10 000 do 12 000.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że najpierw prowadzi się reakcję wodorku potasu z wybranym alkoholem diwodorotlenowym, korzystnie z glikolem dipropylenowym, względnie z alkoholem zawierającym większą liczbę grup wodorotlenowych, w atmosferze gazu inertnego, w rozpuszczalniku organicznym z grupy liniowych lub cyklicznych eterów, korzystnie w obecności ligandu, korzystnie w temperaturze pomiędzy 15 a 25 °C.

Korzystnie, jako rozpuszczalnik używa się tetrahydrofuran, natomiast wybrany alkohol stosuje się w ilości niezbędnej dla przeprowadzenia przy użyciu wodorku potasu wszystkich grup wodorotlenowych w grupy alkoholanowe, lub z nadmiarem w stosunku do wodorku potasu, korzystnie z nadmiarem 20 %. Ilość moli wybranego ligandu, korzystnie eteru 18-korona-6 tworzącego płaskie kompleksy 1 : 1 z kationem potasu, jest mniejsza lub równa ilości moli wodorku potasu, korzystnie pozostaje w proporcji odpowiednio od 0,5 : 1 do 1 : 1.

Po wydzieleniu wodoru do mieszaniny reakcyjnej dodaje się tlenek propylenu i prowadzi jego polimeryzację w szerokim zakresie temperatur, od 20 do 120 °C, korzystnie od 25 do 80 °C, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym w zakresie do 5 atm w zależności od temperatury polimeryzacji, po czym jedną ze znanych dotychczas metod, na przykład w sposób opisany w cytowanej już publikacji G. Cendejas, C.A. Flores-Sandoval, N. Huitron, R. Herdera, L.S. Zamudio-Rivera, H.I. Beltran, F. Vazquez, *J. Mol. Struct.* 879 (2008) 40, przekształca alkoholanowe centra aktywne w końcowe grupy wodorotlenowe,

usuwa powstałe zanieczyszczenia i rozpuszczalnik bądź rozpuszczalniki, a polimer suszy do stałej masy.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład 1. Do reaktora o pojemności 100 cm³, osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20 °C wodorek potasu (0,050 g, 1,26 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (6,3 cm³) zawierający glikol dipropylenowy (0,10 g, 0,74 mmol) i eter 18-korona-6 (0,33 g, 1,26 mmol). Całość mieszano 30 min, po czym dodano tlenek propylenu (20,75 g, 357,3 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 25 °C. Po wyczerpaniu monomeru mieszaninę reakcyjną zakwaszono 35 % kwasem solnym do pH = 1, przeniesiono do rozdzielacza o pojemności 150 cm³, a następnie dodano n-heksan (15 cm³), wodę (15 cm³) i metanol (5 cm³). Całość wytrząsnięto i pozostawiono do rozdzielenia. Z warstwy organicznej oddestylowano składniki lotne, a pozostałość suszono pod próżnią do stałej masy. Otrzymany poli(tlenek propylenu) (18,5 g) miał $M_n = 10\ 900$ i $M_w/M_n = 1,2$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Przykład 2. Do reaktora o pojemności 100 cm³, osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20 °C wodorek potasu (0,047 g, 1,17 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (5,9 cm³) zawierający glikol dipropylenowy (0,09 g, 0,67 mmol) i eter 18-korona-6 (0,15 g, 0,57 mmol). Całość mieszano 30 min, po czym dodano tlenek propylenu (19,23 g, 331,1 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 35 °C. Po wyczerpaniu monomeru mieszaninę reakcyjną zakwaszono 35 % kwasem solnym do pH = 2, przeniesiono do rozdzielacza o pojemności 150 cm³, a następnie dodano chloroform (15 cm³), wodę (15 cm³) i metanol (5 cm³). Całość wytrząsnięto i pozostawiono do rozdzielenia. Z warstwy organicznej oddestylowano składniki lotne, a pozostałość suszono pod próżnią do stałej masy. Otrzymany poli(tlenek propylenu) (17,6 g) miał $M_n = 9300$ i $M_w/M_n = 1,3$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Przykład 3. Do reaktora o pojemności 100 cm³, osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20 °C wodorek potasu (0,053 g, 1,33 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (6,6 cm³) zawierający glikol tripropylenowy (0,14 g, 0,73 mmol) i eter 18-korona-6 (0,35 g, 1,33 mmol). Całość mieszano 30 min, po czym dodano tlenek propylenu (21,99 g, 378,6 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 25 °C. Po wyczerpaniu monomeru mieszaninę reakcyjną zakwaszono 35 % kwasem solnym do pH = 2, przeniesiono do rozdzielacza a' 150 cm³, a następnie dodano n-heksan (15 cm³) i wodę (15 cm³). Całość wytrząsnięto i pozostawiono do rozdzielania. Z warstwy organicznej oddestylowano składniki lotne, a pozostałość suszono pod próżnią do stałej masy. Otrzymany poli(tlenek propylenu) (19,1 g) miał $M_n = 11\ 700$ i $M_w/M_n = 1,4$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Uniwersytet Śląski
w Katowicach

PROREKTOR
ds. Nauki i Współpracy z Gospodarką

prof. dr hab. Andrzej Kowalczyk