

Sposób otrzymywania poli(β -butyrolaktonu)

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania poli(β -butyrolaktonu), na drodze polimeryzacji anionowej.

Poliestry liniowe na skalę przemysłową są syntezowane najczęściej w reakcji polikondensacji kwasów dikarboksylowych z glikolami z wydzieleniem cząsteczek wody. W reakcji tej bardzo szybko ustala się stan równowagi, który ulega przesunięciu w wyniku usuwania wody ze środowiska reakcji przez prowadzenie procesu w masie w wysokiej temperaturze (220-250°C) lub azeotropowe oddestylowanie wody z toluenem. Katalizatorami procesu są kwasy; do najczęściej stosowanych należą kwas siarkowy i *p*-toluenosulfonowy. Aby zapobiec reakcjom ubocznym polikondensację prowadzi się w atmosferze gazu inertnego lub w rozpuszczalniku, którego użycie umożliwia obniżenie temperatury reakcji. Do innych metod syntezy poliestrów należy homopolikondensacja hydroksykwasów, transestryfikacja estrów dimetylowych kwasu dikarboksylowego z glikolami lub polikondensacja na granicy faz glikoli z dichlorkami kwasów karboksylowych. Procesy te zostały szczegółowo opisane między innymi w książce J. Pielichowski, A. Puszyński, *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT Warszawa 1992, 1998.

Inną metodą otrzymywania poliestrów, która nie znalazła jednak dotychczas zastosowania w przemyśle jest anionowa polimeryzacja laktonów, zachodząca z otwarciem pierścienia monomeru, na przykład β -butyrolaktonu, co przedstawiono na przykład w publikacjach: J. Dale, J.-E. Schwartz, *Acta Chem. Scand.* B40(1986)559, H.R. Kricheldorf, N. Scharnagl, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A26(1989)951; A. Duda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 30(1992)21; P. Kurcok, A. Matuszowicz, Z. Jedliński, *Macromol. Rapid Commun.* 16(1995)201. Inicjatorami polimeryzacji były różne sole potasowe często aktywowane eterami koronowymi, takie jak na

przykład *tert*-butanolan potasu, wodorek potasu lub aminy i fosfiny. Polimeryzacje prowadzono w masie lub w roztworze, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (rzędu 50°C). Otrzymane polimery miały na początku łańcuchów grupy kationowe, tworzące się w reakcji deprotonacji monomeru przez inicjator lub inne grupy powstające w reakcji nukleofilowego otwarcia pierścienia monomeru przez inicjator. Końcowymi grupami w łańcuchach polimerów po neutralizacji mieszanin reakcyjnych za pomocą kwasu solnego, były grupy karboksylowe. Należy podkreślić, że poli(β -butyrolakton) jest polimerem szczególnie interesującym z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego, gdyż należy do grupy polimerów biodegradowalnych.

Produkty otrzymywane na drodze polimeryzacji znanymi dotychczas sposobami cechowały się: niską masą cząsteczkową, co wynikało między innymi z otrzymywanych licznych podwójnych wiązań chemicznych, oraz przedwczesnym terminowaniem łańcucha. Mała wydajność reakcji brała się z powstawania licznych reakcji ubocznych. Otrzymane materiały odznaczały się szeroką dyspersyjnością, co delokalizowało właściwości fizyczne i chemiczne, oraz wysoką energochłonnością procesu – wpływając na ujemny bilans energetyczny.

Przedstawiona w niniejszym opisie patentowym metoda otrzymywania poli(β -butyrolaktonu) polega na zmianie sposobu prowadzenia polimeryzacji.

Istota sposobu otrzymywania poli(β -butyrolaktonu), według wynalazku polega na tym, że w pierwszym etapie prowadzi się reakcję wodoru potasu z hydroksykwasem lub z kwasem dikarboksylowym, w obecności monocyklicznego ligandu kompleksującego kationy potasu, stosowanego w ilości równomolowej w stosunku do wodoru potasu, w atmosferze gazu inertnego, w rozpuszczalniku organicznym z grupy liniowych lub cyklicznych eterów, w temperaturze od 15 do 35°C, korzystnie 25°C, przy czym wybrany kwas stosuje się w ilości niezbędnej do przeprowadzenia przy użyciu wodoru potasu połowy grup funkcyjnych w grupy karboksylanowe. Produktem syntezy jest wówczas monopotasowa sól odpowiedniego hydroksykwasu lub kwasu dikarboksylowego. Następnie, po wydzieleniu wodoru, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się β -butyrolakton i prowadzi jego polimeryzację w zakresie temperatur od 20 do 50°C, korzystnie od 25 do 40°C, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym do 5065 hPa, korzystnie pod ciśnieniem 1013 hPa. Po wyczerpaniu monomeru, jedną ze znanych dotychczas metod przekształca się aktywne

centra karboksylanowe lub sulfonianowe w końcowe grupy odpowiednio karboksylowe lub sulfonowe, usuwa się rozpuszczalnik bądź rozpuszczalniki, a polimer suszy do stałej masy.

Korzystnie, jako hydroksykwas stosuje się kwas glikolowy lub 3-hydroksymasłowy.

Korzystnie, jako kwas dikarboksylowy stosuje się kwas malonowy lub diglikolowy.

Korzystnie, jako monocykliczny ligand stosuje się eter 18-korona-6 lub kryptand C222.

Korzystnie, eter 18-korona-6 lub kryptand C222 wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w ilości moli równej liczbie moli wodoru potasu lub ilości koniecznej do zsyntezowania danej soli.

Korzystnie, jako gaz inertny stosuje się argon.

Korzystnie, jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się tetrahydrofuran.

Sole dipotasowe kwasów disulfonowych, zwłaszcza kwasu metanodisulfonowego lub tetratonowego nie wymagają samodzielnej syntezy, ponieważ są dostępne handlowo i mogą być stosowane bezpośrednio wraz z dodatkiem ligandu do inicjowania polimeryzacji. Stąd, w odmianie wynalazku, sposób otrzymywania poli(β -butyrolaktonu) polega na tym, że gotową sól dipotasową kwasu disulfonowego, zwłaszcza kwasu metanodisulfonowego lub tetratonowego aktywuje się monocyklicznym ligandem kompleksującym kationy potasu, stosowanym w ilości 1:1 w stosunku do kationów potasu, w atmosferze gazu inertnego, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się β -butyrolakton i prowadzi jego polimeryzację w zakresie temperatur od 20 do 50°C, korzystnie od 25 do 40°C, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym do 5065 hPa, korzystnie pod ciśnieniem 1013 hPa. Po wyczerpaniu monomeru, jedną ze znanych dotychczas metod przekształca się aktywne centra karboksylanowe lub sulfonianowe w końcowe grupy odpowiednio karboksylowe lub sulfonowe, usuwa się rozpuszczalnik bądź rozpuszczalniki, a polimer suszy do stałej masy.

Korzystnie, jako monocykliczny ligand stosuje się eter 18-korona-6 lub kryptand C222.

Korzystnie, jako gaz inertny stosuje się argon.

Zastosowanie do inicjowania polimeryzacji β -butyrolaktonu monopotasowych soli hydroksykwasów lub kwasów dikarboksyłowych a także dipotasowych soli kwasów disulfonowych aktywowanych monocyklicznymi ligandami kompleksującymi kationy potasu, umożliwia syntezę poliestrów z dwoma terminalnymi grupami karboksylowymi. Obecność tych grup jest interesująca z punktu widzenia zastosowania do otrzymania produktów, jako makromonomerów w dalszych reakcjach, na przykład z diolami lub diaminami w polimeryzacji kondensacyjnej do syntezy polimerów o wysokich masach cząsteczkowych.

Reakcja prowadzona sposobem według niniejszego wynalazku posiada wiele zalet w stosunku do znanych wcześniej sposobów, cechuje się zwłaszcza: wysoką wydajnością, otrzymaniem produktu o podwyższonej masie cząsteczkowej, niższą energochłonnością procesu, mniejszą dyspersyjnością, ograniczeniem powstawania reakcji ubocznych.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na podstawie poniższych przykładów.

Przykład 1. Do reaktora o pojemności 100 cm^3 , osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20°C woderek potasu (0,08 g, 2 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu ($16,3\text{ cm}^3$) zawierający kwas glikolowy (0,15 g, 2 mmol) i eter 18-korona-6 (0,53 g, 2 mmol). Całość mieszano 1 h, po czym dodano β -butyrolakton (3,43 g, 39,9 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 25°C pod ciśnieniem normalnym. Po wyczerpaniu monomeru polimer wytrącono z mieszaniny reakcyjnej za pomocą metanolu zakwaszonego 35% kwasem solnym, przemyto metanolem i suszono w próżni do stałej masy. Otrzymany poli(β -butyrolakton) (3,3 g) miał $M_n=3400$ i $M_w/M_n=1,03$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Przykład 2. Do reaktora o pojemności 100 cm^3 , osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20°C woderek potasu (0,06 g, 1,5 mmol), a następnie wkroplono

roztwór tetrahydrofuranu ($16,4 \text{ cm}^3$) zawierający kwas malonowy (0,16 g, 1,5 mmol) i eter 18-korona-6 (0,40 g, 1,5 mmol). Całość mieszano 1 h, po czym dodano β -butyrolakton (3,43 g, 39,9 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 30°C pod ciśnieniem normalnym. Po wyczerpaniu monomeru polimer wytrącono z mieszaniny reakcyjnej za pomocą metanolu zakwaszonego 35% kwasem solnym, przemyto metanolem i suszono w próżni do stałej masy. Otrzymany poli(β -butyrolakton) (3,2 g) miał $M_n=4200$ i $M_w/M_n=1,02$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Przykład 3. Do reaktora o pojemności 100 cm^3 , osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20°C di potasową sól kwasu metanodisulfonowego (0,50 g, 1 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu ($15,5 \text{ cm}^3$) zawierający kryptand C222 (0,75 g, 2 mmol). Całość mieszano 30 min, po czym dodano β -butyrolakton (3,43 g, 39,9 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 40°C pod ciśnieniem normalnym. Po wyczerpaniu monomeru polimer wytrącono z mieszaniny reakcyjnej za pomocą metanolu zakwaszonego 35% kwasem solnym, przemyto metanolem i suszono w próżni do stałej masy. Otrzymany poli(β -butyrolakton) (3,4 g) miał $M_n=6800$ i $M_w/M_n=1,04$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Przykład 4. Do reaktora o pojemności 100 cm^3 , osuszonego a następnie wypełnionego argonem, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, wprowadzono w temperaturze 20°C di potasową sól kwasu metanodisulfonowego (1,00 g, 2 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (20 cm^3) zawierający kwas glikolowy (0,15 g, 2 mmol) i eter 18-korona-6 (0,53 g, 2 mmol). Całość mieszano 1 h, po czym dodano β -butyrolakton (3,43 g, 39,9 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 25°C pod ciśnieniem normalnym. Po wyczerpaniu monomeru polimer wytrącono z mieszaniny reakcyjnej za pomocą metanolu zakwaszonego 35% kwasem solnym, przemyto metanolem i suszono w próżni do stałej masy. Otrzymany poli(β -butyrolakton) (3,1 g) miał $M_n=3600$ i $M_w/M_n=1,07$ oznaczone techniką chromatografii żelowej.

Otrzymane sposobem według wynalazku poli(β -butyrolaktony) jako materiały w pełni biodegradowalne mają bardzo duże znaczenie dla ochrony środowiska.

Uniwersytet Śląski
w Katowicach

PROFESOR

dr hab. inż. Andrzej Kozłowski

Atel
prof. dr hab. inż. Andrzej Kozłowski