

Sposób otrzymywania polieterów gwiaździstych oraz zastosowanie soli potasowych cyklicznego polialkoholu, zwłaszcza alkoholu pentawodorotlenowego, w celu otrzymywania polieterów gwiaździstych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polieterów gwiaździstych, na drodze polimeryzacji anionowej, oraz zastosowanie soli potasowych cyklicznego polialkoholu, zwłaszcza alkoholu pentawodorotlenowego, w celu otrzymywania polieterów gwiaździstych.

Synteza gwiaździstych i rozgałęzionych polimerów jest znana i prowadzona od dość dawna. Polimery tego typu otrzymywane z monomerów winylowych zostały opisane m.in. w pracach: M. K. Mishra, Kobayashi, Star and Hyperbranched Polymers, Marcel Dekker (ed.), New York 1999 lub K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl, Macromolecular Design of Polymeric Materials, Marcel Dekker (ed.), New York 1997. Polieter i poliestry gwiaździste lub rozgałęzione, są mniej poznane. Otrzymywane są one wieloma metodami, do których m.in. należą:

- (a) synteza polimeru gwiaździstego o ściśle zdefiniowanej liczbie ramion, w której reaktywna grupa końcowa liniowego prekursora reaguje z wielofunkcyjnym niskocząsteczkowym związkim zakańczającym;
- (b) metoda polegająca na reakcji wielofunkcyjnego inicjatora z monomerem; aktywnymi centrami są w tym przypadku przeważnie polialkoholany metali alkalicznych.

W ofertach handlowych firm, takich jak Aldrich lub Polymer Source, występują polimery gwiaździste tlenku etylenu o różnej liczbie ramion, np. 3, 4, 6, 8, zawierające

na końcach różne grupy funkcyjne, np. hydroksylowe, karboksylowe, aminowe lub sulfonowe. Firma Polymer Source oferuje czteroramienne kopolimery gwiaździste o ramionach zbudowanych z poli(tlenku etylenu) i polilaktydu lub poli(ϵ -kapolaktonu), które są biogodne i biodegradowalne. Trój- i czteroramienne polimery gwiaździste tlenku propylenu oraz kopolimery tlenku etylenu z laktydom lub ϵ -kapolaktonem otrzymano, stosując jako inicjatory alkoholany trimetylkopropanu i pentaerytrytolu (Y. K. Chai, Y. H. Bae, S. Kim, *Macromolecules* 31 (1988) 8766). Inna metoda syntezy polieterów gwiaździstych z 3 lub 6 ramionami polega na oligomeryzacji glicydolanu potasu otrzymanego w reakcji glicydolu z wodorkiem potasu aktywowanego eterem 18-korona-6 i zastosowaniu cyklicznego polialkoholanu do inicjowania polimeryzacji wielu monopodstawionych oksiranów (B. Morejko, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, B. Piekarnik, T. Niedziela, B. Trzebicka, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 669). Opracowano również trój etapową metodę syntezy silnie rozgałęzionego polieteru gwiaździstego, w którym ramiona zbudowane są z łańcuchów tlenku etylenu, a rdzeń ze związku di-epoksydowego (G. Łapienis, S. Penczek, *Macromolecules* 33 (2000) 6630, Pat. pol. 178 037 (1994)). Stosując tę metodę uzyskano polimery gwiaździste o liczbie ramion ok. 50 i masach cząsteczkowych przekraczających 100 000.

Gwiaździste polimery tlenku etylenu znalazły już szereg ważnych zastosowań (Polyethyleneglycol. Chemistry and Biological Applications, J. M. Harris, S. Zalipsky (eds.), Washington 1997). Najczęściej są one stosowane w środowisku wodnym jako składniki mieszanin lub środków powierzchniowo-czynnych lub w katalizie międzyfazowej ze względu na tworzenie kompleksów z jonami metali. Polimery te, mogą również służyć w medycynie jako substraty do otrzymywania hydrożeli i hydrofilizacji powierzchni, w celu jej ochrony przed osadzaniem się substancji biologicznie czynnych.

Z opisu wynalazku **PL182017** znany jest sposób wytwarzania gwiaździstego polimeru, użytecznego jako środek poprawiający wskaźnik lepkości, zawierający bloki poliizoprenowe i bloki polibutadienowe połączone w cząsteczki o strukturze (EP-EB-EP)ⁿ-X, w której EP oznacza zewnętrzny blok poliizoprenowy o liczbowo średniej masie cząsteczkowej (MW_1) zawartej pomiędzy 6500 a 85000, EB oznacza blok polibutadienowy o liczbowo średniej masie cząsteczkowej (MW_2) zawartej pomiędzy

1500 a 15000 i mający co najmniej 85% spolimeryzowanych jednostek w pozycjach 1,4 oraz EP' oznacza wewnętrzny blok poliizoprenowy o liczbowo średniej masie cząsteczkowej (MW_3) zawartej pomiędzy 1500 a 55000, przy czym gwiazdzisty polimer zawiera mniej niż 15% wagowych butadienu, stosunek MW_1/MW_3 zawiera się pomiędzy 0,75: 1 a 7,5 : 1, X oznacza jądro polialkenylowego środka sprzęgającego, a n oznacza liczbę ramion z kopolimerów blokowych w gwiazdzistym polimerze, gdy sprzężony jest on z 2 lub więcej molami polialkenylowego środka sprzęgającego na mol żyjących cząsteczek kopolimeru blokowego, który charakteryzuje się tym, że obejmuje anionową polimeryzację izoprenu w obecności sec-butylo-litu, dodanie butadienu do żyjącego polnizopropylolitu, dodanie izoprenu do polimeryzowanego żyjącego kopolimeru blokowego, a następnie sprzężanie żyjących cząsteczek kopolimeru blokowego z poalkenylowym środkiem sprzęgającym do gwiazdzistego polimeru.

Z opisu wynalazku **PL188542** znany jest sposób wytwarzania nowych hydrofilowych polimerów gwiazdzistych, charakteryzujący się tym, że prowadzi się anionową polimeryzację tlenku etylenu (EO) do otrzymania roztworu liniowych żyjących prekursorów politlenku etylenu (PEO), po czym do tak otrzymanego roztworu wprowadza się związek diepoksydowy, korzystnie wybrany z grupy obejmującej etery diglicydowe glikolu etylenowego, butylenowego-1,4, neopentyłowego i/lub ditlenkuwinylocykloheksenu do utworzenia polimerycznego usieciowanego rdzenia obdarzonego centrami aktywnymi o strukturze gwiazdzistej, ewentualnie dodaje się nową porcję tlenku etylenu (EO) do powstania drugiej generacji ramion, o dowolnej długości, a powstały w drugim etapie rdzeń lub utworzone w trzecim etapie ramiona zakańcza się w znany sposób, korzystnie poprzez wprowadzenie odczynników wybranych z grupy obejmującej wodę, alkohole, kwasy karboksylowe, pochodne kwasu fosforowego, zwłaszcza $(PhO)_2POCl$, $POCl_3$.

Z dokumentacji zgłoszeniowej wynalazku **P.405553** znany jest sposób otrzymywania gwiazdzistych polieterów oraz polioeterów w skali przemysłowej. Sposób ten charakteryzuje się tym, że do reaktora zaopatrzonego w płaszcz grzejno-chłodzący, osuszonego a następnie wypełnionego gazem inertnym, korzystnie argonem, w temperaturze od 15 °C do 36 °C wprowadza się inicjator anionowy w postaci wodoru potasu w zawieszynie oleju mineralnego w ilości od 20 % do 60 % wag.,

korzystnie 35 % wag. oraz rozpuszczalnik organiczny z grupy eterowców w ilości koniecznej do zawieszenia wprowadzonego wodorku potasu i wystarczającej do sprawnego działania układu mieszania reaktora, cykliczny ligand oraz glicydol w ilościach równomolowych w stosunku do wodorku potasu. Cykliczny ligand oraz glicydol dodaje się w roztworze odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego, a szybkość dozowania warunkowana jest temperaturą, która nie może przekroczyć temperatury wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika. Następnie całość miesza się z szybkością konieczną i wystarczającą do uzyskania homogenicznej zawiesiny, po czym dodaje się tlenek alkilenu o określonej budowie, w ilości co najmniej 6 razy więcej molowo w stosunku do wodorku potasu. Po wyczerpaniu monomeru, alkoholowe grupy końcowe przeprowadza się w grupy hydroksylowe przez zadanie mieszaniny rozpuszczalnikami nieorganicznymi, umożliwiającymi uzyskanie alkoholowych grup końcowych lub wymienniczym jonowym, w ilości równomolowej w stosunku do powstałych alkoholowych centrów aktywnych.

Znane sposoby otrzymywania polieterów gwiazdzistych, mają jednak pewne niedogodności. Przykładowo takimi niedogodnościami jest to, że powodują szybkie limitowanie masy cząsteczkowej, występowanie licznych reakcji ubocznych przeniesienia protonu oraz endotermiczność procesu, powodującą wysokie koszty energii w trakcie prowadzenia syntezy na skalę przemysłową.

Zaistniała zatem potrzeba opracowania nowego sposobu otrzymywania polieterów gwiazdzistych, eliminującego wady znanych metod.

Istota sposobu otrzymywania polieterów gwiazdzistych, na drodze polimeryzacji anionowej, według wynalazku, w którym po wyczerpaniu monomeru, jedną ze znanych metod przekształca się grupy alkoholowe w końcowe grupy wodorotlenowe, usuwa się powstałe zanieczyszczenia i rozpuszczalnik, bądź rozpuszczalniki, a polimer suszy do stałej masy polega na tym, że prowadzi się reakcję wodorku potasu aktywowanego ligandem, korzystnie w postaci eteru koronowego, z solą potasową cyklicznego polialkoholu, korzystnie alkoholu pentawodorotlenowego, w atmosferze gazu inertnego, w rozpuszczalniku organicznym z grupy liniowych lub cyklicznych eterów, korzystnie

w temperaturze od 15 °C do 25 °C, a następnie po wydzieleniu wodoru, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się monopodstawiony oksiran i prowadzi się jego polimeryzację, korzystnie w zakresie temperatur od 15 °C do 30 °C pod ciśnieniem normalnym, lub w temperaturze od 90 °C do 120 °C pod ciśnieniem od 0,15 MPa do 0,5 MPa.

Korzystnie jako eter koronowy stosuje się eter 18-korona-6.

Korzystnie jako alkohol pentawodorotlenowy stosuje się 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanol.

Korzystnie jako gaz inertny stosuje się argon lub obojętne gazy bezwodne.

Korzystnie jako rozpuszczalnik z grupy liniowych eterów stosuje się 1,2-dimetoksyetan.

Korzystnie jako rozpuszczalnik z grupy cyklicznych eterów stosuje się tetrahydrofuran.

Korzystnie jako monopodstawiony oksiran stosuje się tlenek propylenu, tlenek 1,2 butylenu, tlenek styrenu lub eter glicydylowy.

Korzystnie wodorek potasu aktywowany ligandem, stosuje się w ilości niezbędnej do przeprowadzenia jednej lub pięciu grup wodorotlenowych alkoholu pentawodorotlenowego w grupy alkoholowe.

Istotą wynalazku, jest również zastosowanie soli potasowych cyklicznego polialkoholu, zwłaszcza alkoholu pentawodorotlenowego, do inicjowania polimeryzacji monopodstawionych oksiranów, w celu otrzymywania polieterów gwiazdzistych.

Sposób według wynalazku, pozwolił wyeliminować niedogodności rozwiązań znanych ze stanu techniki, głównie te, polegające na szybkim limitowaniu masy cząsteczkowej. Wyeliminowano występowanie licznych reakcji ubocznych oraz endotermiczność procesu, powodującą wysokie koszty energii w trakcie prowadzenia syntezy na skalę przemysłową.

Zastosowanie soli potasowych cyklicznego polialkoholu, zwłaszcza alkoholu pentawodorotlenowego, do inicjowania polimeryzacji monopodstawionych oksiranów, w celu otrzymywania polieterów gwiazdzistych, nie było dotychczas znane. Pozwoliło na ono na: otrzymanie polieterów o wysokiej masie cząsteczkowej, wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych - czyli niewielkiej dyspersyjności, ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie reakcji ubocznych, prowadzenie procesu w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia.

Przedmiot wynalazku, został zilustrowany przez poniższe przykłady realizacji.

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 woderek potasu (0,016 g, 0,4 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (17,2 cm³) zawierający 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanol (0,088 g, 0,4 mmol) oraz eter 18-korona-6 (0,1 g, 0,4 mmol). Całość mieszano 30 min, po czym dodano tlenek propylenu (2,3 g, 39,9 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 25 °C. Po wyczerpaniu monomeru, mieszaninę reakcyjną zakwaszono 35% kwasem solnym do pH = 1, przeniesiono do rozdzielacza 150 cm³, a następnie dodano *n*-heksan (15 cm³), wodę (15 cm³) i metanol (5 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) (2,1g) miał $M_n = 6000$ i $M_w/M_n = 1,02$ oznaczone techniką chromatografii żelowej przy użyciu standardów poli(metakrylan metylu) PMMA.

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 woderek potasu (0,032 g, 0,8 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (10,6 cm³) zawierający 2,2,6,6-

tetrakis(hidroksymetylo)cykloheksanol (0,088 g, 0,4 mmol) oraz eter 18-korona-6 (0,2 g, 0,8 mmol). Całość mieszano 45 min, po czym dodano tlenek styrenu (9,6 g, 79,8 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 30 °C. Po wyczerpaniu monomeru, mieszaninę reakcyjną zakwaszono 35% kwasem solnym do pH = 2, przeniesiono do rozdzielacza 150 cm³, a następnie dodano chloroform (15 cm³), wodę (15 cm³) i metanol (5 cm³). Całość wytrząsnięto i pozostawiono do rozdzielania. Z warstwy organicznej oddestylowano składniki lotne, a pozostałość suszono pod próżnią do stałej masy. Otrzymany poli(tlenek styrenu) (9,2g) miał $M_n = 8500$ i $M_w/M_n = 1,08$ oznaczone techniką chromatografii żelowej przy użyciu standardów poli(metakrylan metylu) PMMA.


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 woderek potasu (0,048 g, 1,2 mmol), a następnie wkroplono roztwór tetrahydrofuranu (15,0 cm³) zawierający 2,2,6,6-tetrakis(hidroksymetylo)cykloheksanol (0,088 g, 0,4 mmol) oraz eter 18-korona-6 (0,3 g, 1,2 mmol). Całość mieszano 60 min, po czym dodano eter allilowo-glicydyłowy (4,6 g, 39,9 mmol) i prowadzono polimeryzację w temperaturze 30 °C. Po wyczerpaniu monomeru, mieszaninę reakcyjną zakwaszono 35% kwasem solnym do pH = 2, przeniesiono do rozdzielacza 150 cm³, a następnie dodano chloroform (15 cm³), wodę (15 cm³) i metanol (5 cm³). Całość wytrząsnięto i pozostawiono do rozdzielania. Z warstwy organicznej oddestylowano składniki lotne, a pozostałość suszono pod próżnią do stałej masy. Otrzymany poli(eter allilowo-glicydyłowy) (4,4g) miał $M_n = 18\ 000$ i $M_w/M_n = 1,01$ oznaczone techniką chromatografii żelowej przy użyciu standardów poli(metakrylan metylu) PMMA.

Uniwersytet Śląski

w Katowicach

PROREKTOR
ds. Nauki i Współpracy z Gospodarką


prof. dr hab. Andrzej Kowalczyk