

GABRIEL ROKICKI^{*)}, ANNA PIOTROWSKA^{*)},
TOMASZ KOWALCZYK^{*)}, JANUSZ KOZAKIEWICZ^{**)}

Cykliczne węglany w syntezie oligowęglanodioli metodą polireakcji stopniowej^{***)}

CYCLIC CARBONATES USED IN THE SYNTHESIS OF OLIGOCARBONATE DIOLS INVOLVING STEP GROWTH POLYMERIZATION

Summary — The chemical structure of resulting oligocarbonate diols was studied in relation to catalyst type and experimental conditions of the polyesterification of propylene carbonate with 1,6-hexanediol or 1,10-decanediol (Table 1). Unlike ethylene carbonate, propylene carbonate employed as a source of carbonate linkages and *n*-hexane used as an azeotroping agent to entrain a 1,2-propane glycol by-product from the reaction medium, afforded products containing practically no polyether moieties. The structure of the resulting carbonate oligomers was studied by MALDI TOF mass spectrometry and ¹H and ¹³C NMR spectroscopies (Figs. 1—9). Of the transesterification catalysts examined, *viz.*, K₂CO₃, Bu₂SnO and tin(II) stearate, Bu₂SnO proved to be the best, providing the oligomers terminated exclusively with hydroxyl groups. Such oligomers can be used as polyols to make polyurethanes that are resistant to hydrolysis and oxidation.

Key words: oligocarbonate diols, propylene carbonate, ethylene carbonate, 1,6-hexanediol, 1,10-decanediol, azeotropic agent, transesterification, catalysts.

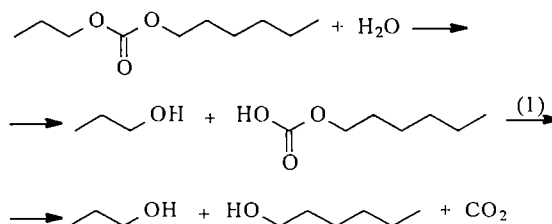
W roku 1983 Szycher [1] jako pierwszy wysunął teorię, że poliuretany (PUR) zawierające fragmenty polieterowe są podatne na utlenianie. Badania wykazały, że w łańcuchu polieterowym najbardziej podatna na utlenianie jest grupa metylowa w położeniu α w stosunku do atomu tlenu wiązania eterowego. Utlenianie prowadzi do degradacji łańcucha polimerowego, co powoduje na powierzchni poliuretanu zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego i powstawanie mikropęknięć.

Alifatyczne PUR otrzymane z udziałem dioli z wiązaniami estrowymi (poliestroli), w odróżnieniu od poliuretanów otrzymanych z dioli z wiązaniami eterowymi (polieteroli), są natomiast podatne na degradację hydrolytyczną, dlatego też nie mogą być stosowane np. jako trwałe implanty. Wiązanie estrowe w wyniku hydrolizy rozpada się bowiem na grupę hydroksylową i karboksylową, a ta ostatnia katalizuje dalszą przyspieszoną hydrolizę.

Alternatywnym i obiecującym materiałem elastycznym na implanty długotrwałego stosowania oka-

zał się PUR otrzymany z udziałem poliwęglanodioli [2]. W takich nowego typu poliuretanach miękkie segmenty polieterowe są zastąpione miękkimi segmentami poliwęglanowymi [3]. Nowy PUR z segmentami poliwęglanowymi wykazuje bardzo dobre właściwości mechaniczne porównywalne z właściwościami analogicznego elastomeru z fragmentami polieterowymi. Tak więc ten nowy typ poliuretanu, z założeniem jego dobrej biostabilności, oferuje właściwości szczególnie istotne w przypadku stosowania w elastycznych implantach.

Hydrolityczna stabilność poliwęglanów jest prawdopodobnie związana z małą przenikalnością wody, przypisywaną sztywności łańcuchów polimerowych. Ponadto w wyniku hydrolizy wiązania węglanowego tworzą się grupy alkoholowe i dwutlenek węgla [schemat A, równanie (1)], nie ma więc grup autokatalizujących dalszą hydrolizę.



Schemat A

*) Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

**) Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

***) Artykuł stanowi część referatu sekcyjnego wygłoszonego na Zjeździe PTChem i SITPChem w Łodzi, 10—15 września 2000 r.

1) Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

Alifatyczne oligowęglanodioli można otrzymać następującymi metodami: w reakcji dioli z fosgenem lub jego zamiennikami (di- i trifosgen, chloromrówczan alkilu) [4], w wyniku kopolimeryzacji oksiranów z dwutlenkiem węgla w obecności katalizatorów cynkoorganicznych [5], na drodze polimeryzacji sześć- lub siedmioczłonowych węglanów cyklicznych [6], w reakcji transestryfikacji węglanu dimetylowego lub dietylowego diolami [7] oraz w reakcji transestryfikacji węglanów alkilenów diolami [8—10].

Z punktu widzenia dostępności surowców, braku odpadów uciążliwych dla środowiska i wydajności procesu najkorzystniejsze wydają się dwie ostatnie metody. Zwłaszcza sposób polegający na wykorzystaniu węglanów alkilenów zapewnia uzyskanie oligomerów zakończonych grupami hydroksylowymi, niezależnie od zastosowanego stosunku molowego wyjściowych związków. Natomiast użycie do reakcji węglanu dialkylowego wymaga stosowania nadmiaru diolu, a produkty mogą zawierać (nawet pomimo nadmiaru diolu) pewną ilość końcowych grup alkilowych.

Cykliczne węglany pięcioczłonowe — węglan etylenu i propylenu — wytwarza się na skalę przemysłową z wykorzystaniem tanich i łatwo dostępnych surowców, mianowicie tlenku etylenu lub tlenku propylenu i dwutlenku węgla. W kraju węglany alkilenów są produkowane w Zakładach Chemicznych Kędzierzyn w Kędzierzynie-Koźlu.

W reakcjach z substratami zawierającymi grupy hydroksylowe, w środowisku zasadowym, węglany alkilenów reagują z utworzeniem eterów hydroksyetylenowych i z wydzieleniem dwutlenku węgla. Pozwala to na wprowadzenie jednej tylko jednostki oksyetylenowej, a nie większego fragmentu poli(oksyetylenowego), jak ma to miejsce w wypadku użycia tlenków alkilenów. Dotyczy to zwłaszcza reakcji z fenolami.

Jest rzeczą charakterystyczną, że dotychczas nie zostało w pełni wyjaśnione, jak reagują pięcioczłonowe węglany cykliczne z alkoholami i czy można je wykorzystać w reakcji transestryfikacji jako źródło wiązań węglanowych.

Na przełomie lat 80. i 90. Harris zastosował węglan etylenu do syntezy dioli poli(etero-węglanowych). Rolę startera spełniał przy tym małowcząsteczkowy diol, a jako katalizator zastosował on metacynian sodowy [8, 9]. Wg Harrisa poli(etero-węglan) powstaje w wyniku transestryfikacji grup hydroksyetyloksyetylowęglanowych z wydzieleniem glikolu dietylenowego usuwanego pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. $\geq 180^\circ\text{C}$. Reakcji tej towarzyszy cyklizacja z wydzieleniem 1,4-dioksanu.

Przedmiotem niniejszej pracy były badania nad reakcją transestryfikacji węglanu propylenu α,ω -diolami, prowadzonej z użyciem czynników „azeotropujących” glikol 1,2-propylenowy usuwany z układu reakcyjnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

1,6-Heksanodiol, 1,10-dekanodiol, węglan etylenu, węglan propylenu i Bu_2SnO (Aldrich) oraz *n*-heptan (Acros Organics) stosowano bez dodatkowego oczyszczenia.

Stearynian cyny otrzymano w reakcji oktanianu cyny z kwasem stearynowym, oddestylowując pod zmniejszonym ciśnieniem kwas stearynowy wg [11].

Przykład syntezy oligowęglanodioli z węglanu propylenu i diolu

Do szklanego reaktora pojemności 1 dm^3 , zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr i nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną, wprowadzono 236,4 g (2 mole) 1,6-heksanodiolu, 448 g (4,4 mola) węglanu propylenu, 20 g (0,08 mola) tlenku dibutylocyny (Bu_2SnO) jako katalizatora oraz 20 ml *n*-heptanu jako czynnika azeotropującego glikol 1,2-propylenowy. Nasadka azeotropowa była zaopatrzona w wąż silikonowy z przelewem znajdującym się powyżej granicy podziału faz (heptanowej i glikolowej), co pozwalało na ciągły odbiór frakcji glikolowej i utrzymanie zadanej ilości *n*-heptanu w układzie. Reaktor ogrzewano za pomocą łaźni olejowej o temp. 220°C . Temperaturę transestryfikacji (przekraczającą temperaturę wrzenia *n*-heptanu) regulowano za pomocą odpowiedniej ilości krążącego w obiegu *n*-heptanu: im więcej *n*-heptanu w układzie, tym niższa temperatura reakcji, którą utrzymywano w przedziale $150\text{—}175^\circ\text{C}$. W miarę postępu reakcji szybkość „azeotropowania” glikolu malała; po odebraniu ok. połowy teoretycznej ilości glikolu do reaktora wprowadzono następną porcję (50 g, 0,5 mola) węglanu propylenu (faza glikolowa zawierała ok. 55% węglanu propylenu, dlatego też należało uzupełniać węglan propylenu w układzie). Jeszcze dwukrotnie uzupełniano ilość węglanu: po uzyskaniu ok. 75% konwersji (25 g, 0,25 mola) i 85% (25 g, 0,25 mola). W sumie odebrano 460 ml frakcji glikolowej. Postęp reakcji kontrolowano pobierając próbki i analizując ich widma IR. Stosunek intensywności pasma absorpcji grup CH_2 (2900 cm^{-1}) do intensywności pasma absorpcji końcowych grup hydroksylowych (3500 cm^{-1}) powinien przekraczać 3.

Po ochłodzeniu, zawartość reaktora włąno do zimnego metanolu (160 ml) w celu usunięcia resztek węglanu propylenu i nieprzereagowanego 1,6-heksanodiolu. Warstwę metanolową oddzielono, do pozostałości dodano 30 ml frakcji heksanowej i po zmieszaniu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem metanol oraz heksan do stałej masy.

Podobnie postępowano w wypadku użycia do reakcji 1,10-dekanodiolu.

Metody badań

Widma ^1H - i ^{13}C -NMR rejestrowano za pomocą spektrometru „Varian VXR 400 MHz” stosując CDCl_3 jako rozpuszczalnik i $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ jako wzorzec wewnętrzny.

Widma IR (błony, pastylki z KBr) rejestrowano spektrofotometrem „Biorad FTIR”.

Widma masowe MALDI TOF wykonywano za pomocą spektrometru masowego „Kratos Kompact MALDI 4 V5.2.1” zaopatrzonego w laser azotowy 337 nm; pomiary prowadzono w trybie liniowym, napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV. Próbkę rozpuszczano w THF (5 mg/ml) i mieszało z roztworem matrycy (kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy, 0,2 M w THF). Na podstawie widm MALDI TOF określano też ciężar cząsteczkowy i rozkład ciężaru cząsteczkowego produktu.

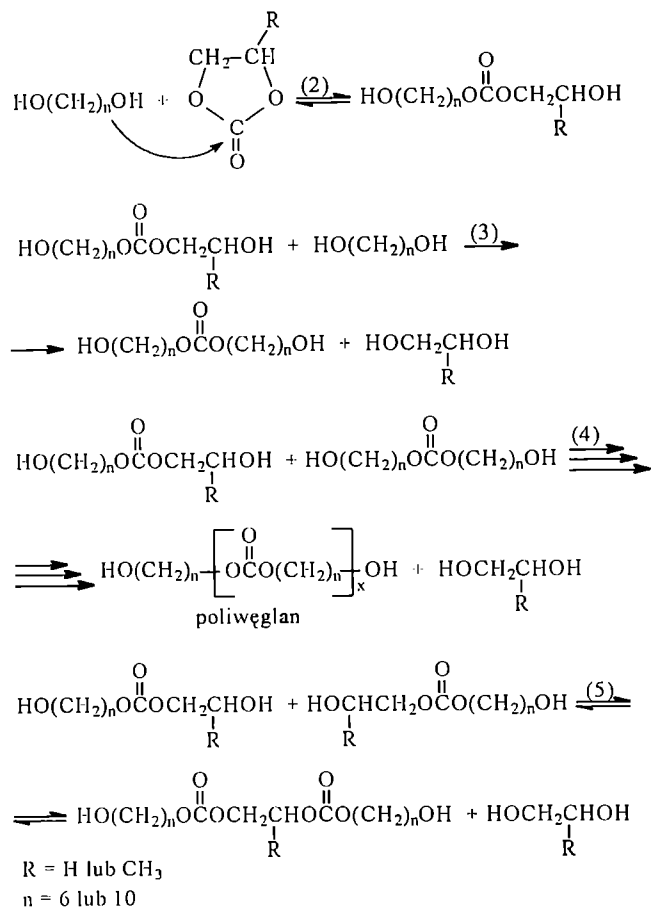
Termogramy DSC w zakresie temperatury od -120°C do 60°C wykonywano za pomocą kalorymetru Perkin-Elmer „Pyris 1” (masa próbki 10—25 mg, szybkość ogrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przebieg transestryfikacji węglanu alkilenu diolem

W opracowanej przez nas metodzie transestryfikację węglanu alkilenu diolem prowadzi się więc z zastosowaniem czynnika „azeotropującego” wydzielający się glikol stanowiący produkt uboczny. Rolę takiego czynnika pełnił *n*-heptan; nie rozpuszcza się w nim ani węglan etylenu, ani węglan propylenu oraz nie tworzy on z węglanem alkilenu azeotropu. Okazało się natomiast, że z mieszaniny reakcyjnej można oddestylowywać nawet niewielką ilość glikolu w postaci mieszaniny z *n*-heptanem i węglanem alkilenu. Ten sposób usuwania glikolu ze środowiska reakcji pozwala na obniżenie temperatury reakcji do wartości $<180^\circ\text{C}$ i jednocześnie na utrzymywanie dużego stężenia węglanu alkilenu w układzie.

Reakcja otwarcia pierścienia pięciocłonowego cy-



Schemat B

klicznego węglanu w wyniku ataku na karbonylowy atom węgla ma charakter równowagowy [równanie (2), schemat B], a stężenie ugrupowań 2-hydroksyetylowęglanowych jest niewielkie. Aby więc uzyskać odpowiednio duży ciężar cząsteczkowy, mała ilość glikolu tworzącego się w wyniku transestryfikacji [równania (3) i (4), schemat B] musi być usuwana w sposób ciągły ze środowiska reakcji. W tym celu najczęściej stosuje się obniżone ciśnienie i wysoką temperaturę reakcji ($>180^\circ\text{C}$). Jednakże w tych warunkach oddestylowuje z układu głównie węglan alkilenu, co uniemożliwia

T a b e l a 1. Charakterystyka oligowęglanodioli otrzymanych z dioli i węglanów alkilenu

T a b l e 1. Reaction conditions and property data of oligocarbonate diols prepared from diols and alkylene carbonates

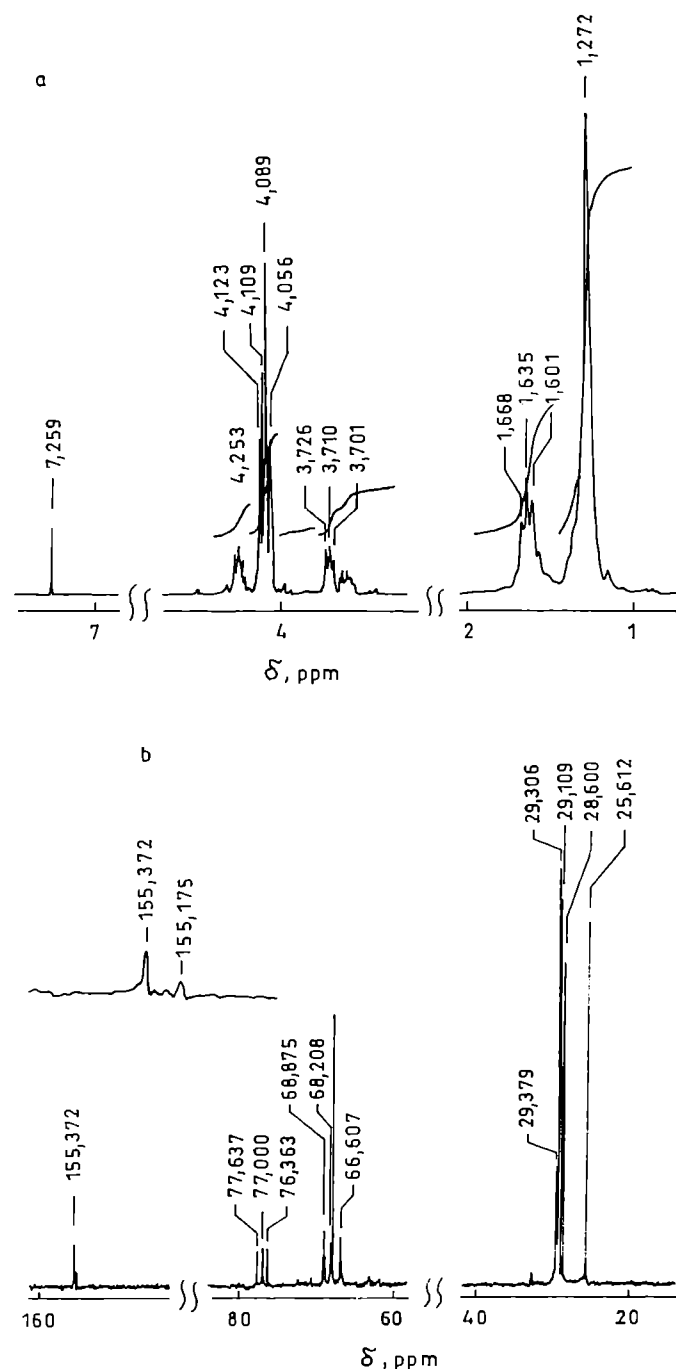
Lp.	Cykliczny węglan (nadmiar mol.)	Diol	Katalizator 5% mol.	Czas reakcji, h	M_{nr} , Da	$M_{nr'}$, Da	$M_{nr'}/M_{nr}$	M_n^a , Da
1	WE ^{b)} (2,2)	1,10	Bu_2SnO	5,5	1960	2240	1,14	—
2	WP ^{c)} (2,2)	1,10	K_2CO_3	11,5	1080	1270	1,17	—
3	WP (2,2)	1,10	$\text{Sn}(\text{stear})_2$	9	1860	2050	1,10	—
4	WP (2,2)	1,10	Bu_2SnO	18	1900	2000	1,05	1200
5	WP (4,4)	1,10	Bu_2SnO	9	1640	1850	1,13	—
6	WP (2,2)	1,10	Bu_2SnO	20	2034	2374	1,07	—
7	WP (2,2)	1,6	Bu_2SnO	24	1300	1520	1,17	—

^{a)} Obliczony z grup końcowych na podstawie widma ^1H -NMR.

^{b)} WE — węglan etylenu.

^{c)} WP — węglan propylenu.

Przebieg reakcji z wytworzeniem produktów zawierających wbudowane fragmenty pochodzące od tlenku etylenu i węgla etylenu potwierdzają również ich widma ^1H - i ^{13}C -NMR (rys. 2). Obecność w widmie ^1H -NMR (rys. 2a) sygnałów o przesunięciu chemicznym 4,25 ppm odpowiadających protonom metylenowym sąsiadującym z wiązaniem węglanowym świadczy o



Rys. 2. Widma ^1H - (a) i ^{13}C -NMR (b) produktu reakcji 1,10-dekanodiolu z węglanem etylenu w obecności Bu_2SnO (objaśnienia w tekście)

Fig. 2. (a) ^1H NMR and (b) ^{13}C NMR spectra of the reaction product of 1,10-decanediol with ethylene carbonate in the presence of Bu_2SnO as catalyst (explanations in main text)

wbudowywaniu się cząsteczek węgla etylenu, występowanie zaś sygnałów o przesunięciu chemicznym 3,71 ppm odpowiadających protonom metylenowym sąsiadującym z wiązaniem eterowym — o wbudowywaniu się cząsteczek tlenku etylenu. Sygnały o przesunięciu chemicznym 4,1 ppm odpowiadają protonom grup metylenowych z 1,10-dekanodiolu sąsiadujących z wiązaniem węglanowym, a sygnały 3,6 ppm pochodzą od protonów końcowych grup metylenowych sąsiadujących z grupami OH.

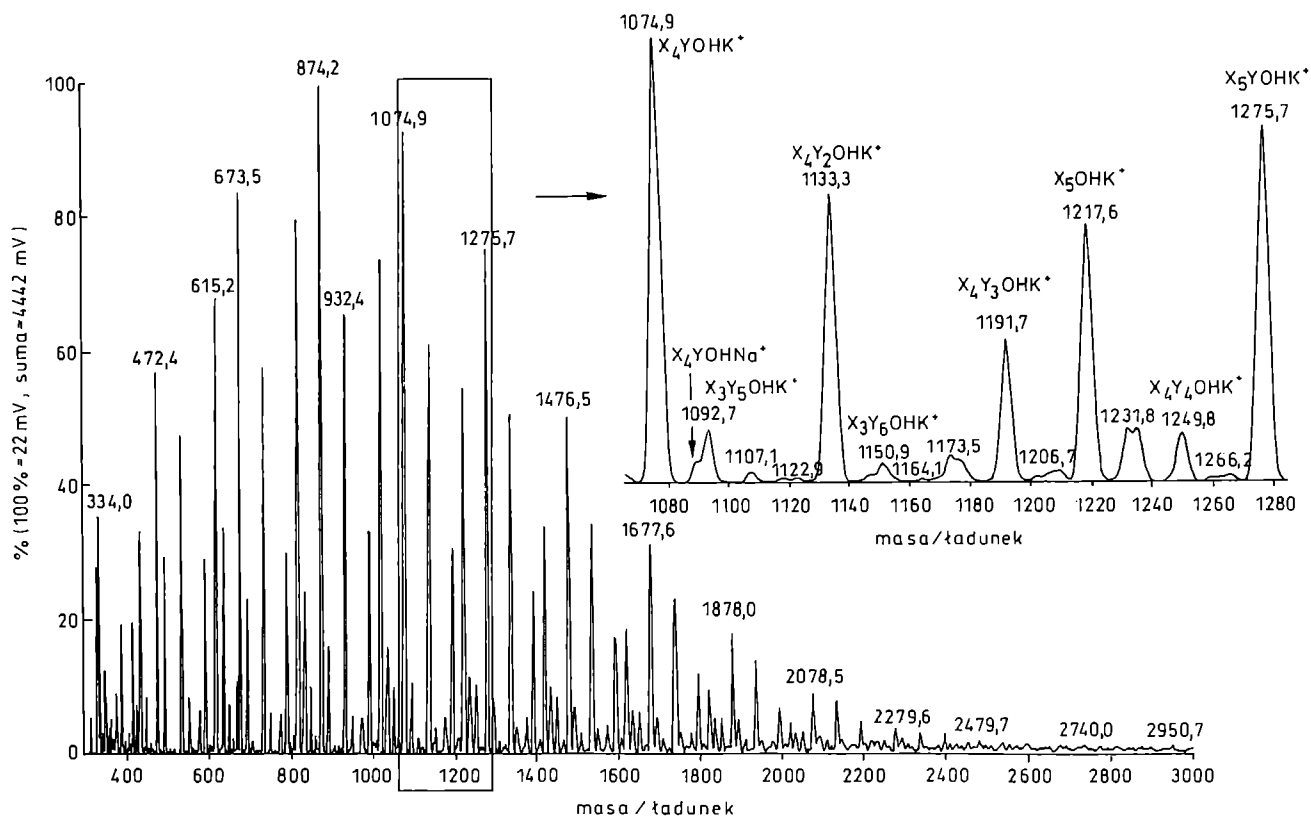
W widmie ^{13}C -NMR (rys. 2b) występują dwa sygnały od atomów węgla karbonylowych pochodzących z dwóch rodzajów grup węglanowych (155,4 ppm, pomiędzy resztami od 1,10-dekanodiolu i 155,2 ppm, pomiędzy resztą etylenową i resztą 1,10-dekanodiolu). Ponadto w widmie są obecne sygnały od atomów węgla grup metylenowych ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) (66,61 ppm) i ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) (67,92 ppm) sąsiadujących z wiązaniami węglanowymi oraz grup metylenowych ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) (68,75 i 68,21 ppm) i ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) (68,87 ppm) sąsiadujących z wiązaniami eterowymi.

O obecności wiązań eterowych w produktach kondensacji węgla etylenu z diolami prowadzonej w temp. 160—170°C świadczy też obecność pasma absorpcji 1110 cm^{-1} w ich widmach FTIR. Dlatego też do dalszych badań stosowaliśmy węglan propylenu jako źródło wiązań węglanowych oraz 1,10-dekanodiol i 1,6-heksanodiol jako monomery hydroksylowe. Obecność elektronodonorowej grupy metylowej w pierścieniu 1,3-dioksan-2-onowym ($\text{R} = \text{CH}_3$) powinna ograniczyć przebieg reakcji (6) i (7) ze schematu C (wpływ indukcyjny i steryczny); natomiast tworzenie się w wyniku otwarcia pierścienia 1,3-dioksan-2-onowego drugorzędowej grupy hydroksylowej powinno ograniczyć przebieg reakcji wg równania (5) ze schematu B.

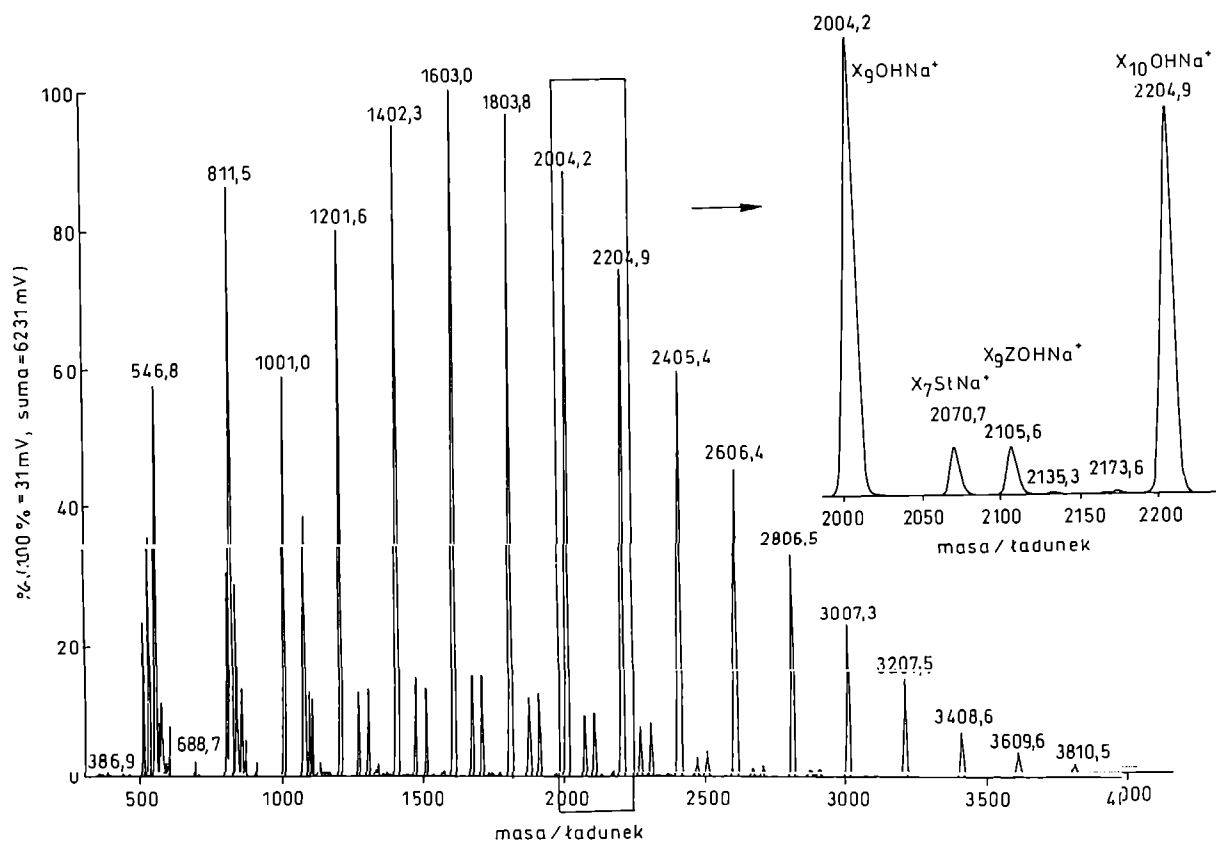
Wpływ rodzaju katalizatora na przebieg polikondensacji węgla propylenu z 1,10-dekanodiolem

Stwierdziliśmy, że bez udziału katalizatora węglan propylenu nie reaguje z 1,10-dekanodiolem. Nawet w temperaturze przekraczającej 180°C nie obserwowaliśmy wydzielania się glikolu 1,2-propylenowego w trakcie „azeotropowania” *n*-heksanem.

Użycie węgla potasowego jako katalizatora prowadziło (podobnie jak w wypadku węgla etylenu [10]) do przebiegu reakcji z atakiem nukleofilowym na alkiłowy atom węgla; w produktach polikondensacji występowały wówczas fragmenty oligoeterowe pochodzące od wbudowanego tlenku propylenu (tabela 1, Lp. 2). W widmie masowym MALDI TOF (rys. 3) obecnych jest 7 szeregów pików różniących się zawartością wbudowanego tlenku propylenu. Pik oznaczony X_5OHK^+ odpowiada oligowęglanowi o stopniu polikondensacji 5 zakończonemu grupami hydroksylowymi w postaci adduktu z jonem potasowym o masie molowej 1217,6 Da, a pik X_5YOHK^+ odpowiada oligowęglanowi o masie



Rys. 3



Rys. 4. Widmo masowe MALDI TOF produktów reakcji 1,10-dekanodiolu z węglanem propyleny wobec stearynianu Sn(II): X_9OHNa^+ — addukt nonameru z jonem potasowym, gdzie: $X_9 = HO(CH_2)_{10}[OC(O)(CH_2)_{10}]_9$; $St = OC(O)(CH_2)_{16}CH_3$; $Z = OC(O)OCH_2CH(CH_3)$ (objaśnienia w tekście)

Fig. 4. MALDI TOF mass spectrum of the product of reaction of 1,10-decanediol with propylene carbonate over Sn(II) stearate as catalyst; X_9OHNa^+ — nonamer—sodium ion adduct, where $X_9 = HO(CH_2)_{10}[OC(O)(CH_2)_{10}]_9$; $St = OC(O)(CH_2)_{16}CH_3$; $Z = OC(O)OCH_2CH(CH_3)$ (explanations in main text)

Rys. 3. Widmo masowe MALDI TOF produktów reakcji 1,10-dekanodiolu z węglanem propylenu wobec K_2CO_3 jako katalizatora: X_5OHK^+ — addukt pentameru z jonem potasowym, gdzie $X_5 = HO(CH_2)_{10}[OC(O)(CH_2)_{10}]_5$; $Y = OCH_2CH(CH_3)$, $Z = OC(O)OCH_2CH(CH_3)$ (objaśnienia w tekście)

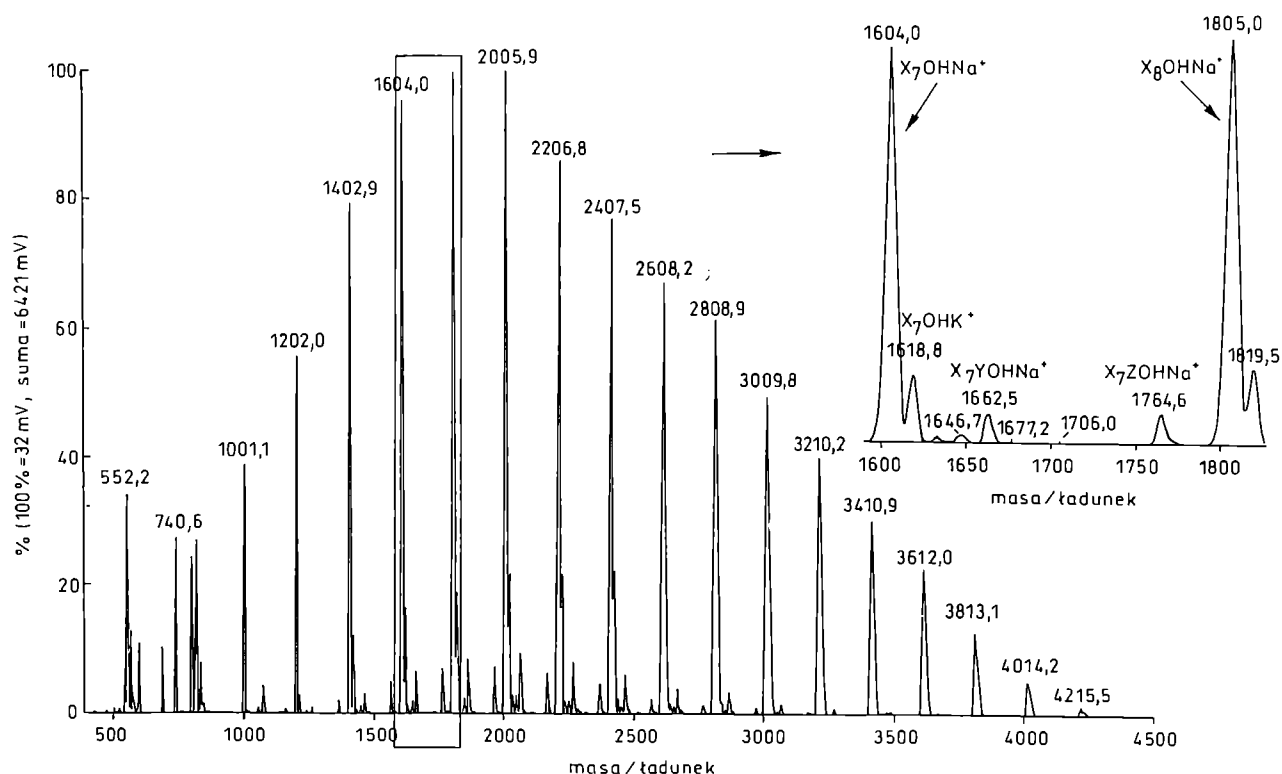
Fig. 3. MALDI TOF mass spectrum of the product of reaction of 1,10-decanediol with propylene carbonate over K_2CO_3 as catalyst; X_5OHK^+ — pentamer—potassium ion adduct, where $X_5 = HO(CH_2)_{10}[OC(O)(CH_2)_{10}]_5$; $Y = OCH_2CH(CH_3)$, $Z = OC(O)OCH_2CH(CH_3)$ (explanations in main text)

molowej 1275,7 Da zawierającemu dodatkowo wbudowaną jedną cząsteczkę tlenku propylenu (różnica mas 58 Da). Oligomery węglanowe występują tu w postaci adduktów z jonami potasu ze względu na użyty katalizator (K_2CO_3), dlatego też populacja adduktów z jonami sodu (np. X_4YOHNa^+ , 1090 Da) jest znacznie mniejsza. W odniesieniu do wąskiego rozkładu ciężarów cząsteczkowych wysokość pików jest proporcjonalna do stężenia oligomeru o danym stopniu polikondensacji, stąd można szacować zawartość wbudowanych cząsteczek tlenku propylenu, która dochodziła w tym wypadku do kilkunastu procent. Tak więc stosowanie alkalicznych katalizatorów w procesie transestryfikacji węglanu

propylenu, mniej podatnego na eteryfikację od węglanu etylenu, również nie jest wskazane.

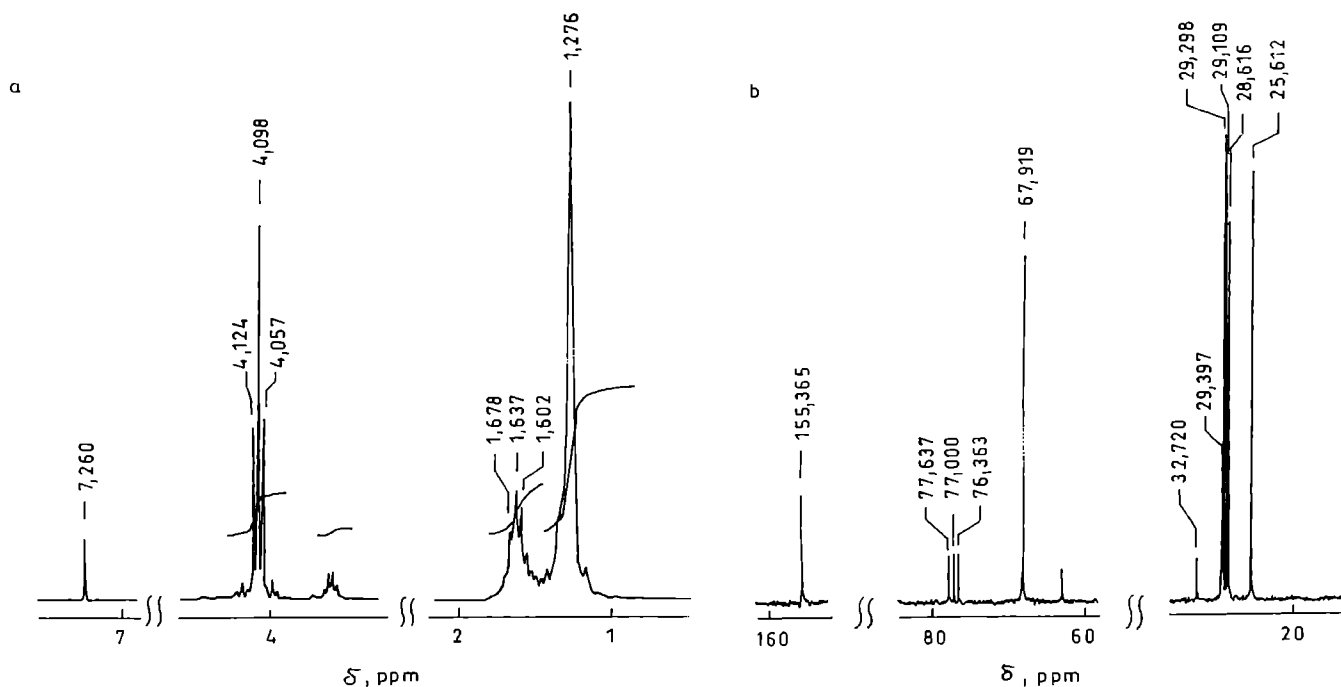
Użycie do polikondensacji oktanianu lub stearynianu cyny(II) jako katalizatora transestryfikacji eliminuje co prawda wbudowywanie się tlenku propylenu do oligowęglanodiolu, ale wprowadza z kolei grupy końcowe w postaci estrów kwasu oktanowego lub stearynowego (tabela 1, Lp. 3). W widmie masowym MALDI TOF produktu transestryfikacji węglanu propylenu 1,10-dekanodiolu w obecności stearynianu cyny(II) (rys. 4) występują trzy serie sygnałów. Sygnały o największej intensywności pochodzą od oligowęglanodiolu (np. X_9OHNa^+ , 2004,2 Da). Pozostałe sygnały pochodzą od oligowęglanów z końcowymi grupami OH i w postaci estru kwasu stearynowego (np. X_7StNa^+ , 2070,7 Da) oraz od oligomerów zakończonych grupami 2-hydroksypropylowęgelnymi (np. $X_9ZOHNNa^+$, 2106,6 Da).

Najlepszym spośród badanych katalizatorów omawianej reakcji z udziałem węglanu propylenu okazał się tlenek dibutylocyny (Bu_2SnO) (tabela 1, Lp. 4). Tworzące się wówczas oligowęglany, praktycznie biorąc, nie zawierały fragmentów polieterowych i wszystkie makrocząsteczki zakończone były grupami OH. W widmie masowym MALDI TOF (rys. 5) występują trzy serie sygnałów. Seria sygnałów o największej intensywności (np. X_7OHNa^+ , 1604,0 Da) pochodzi od oligowęglano-



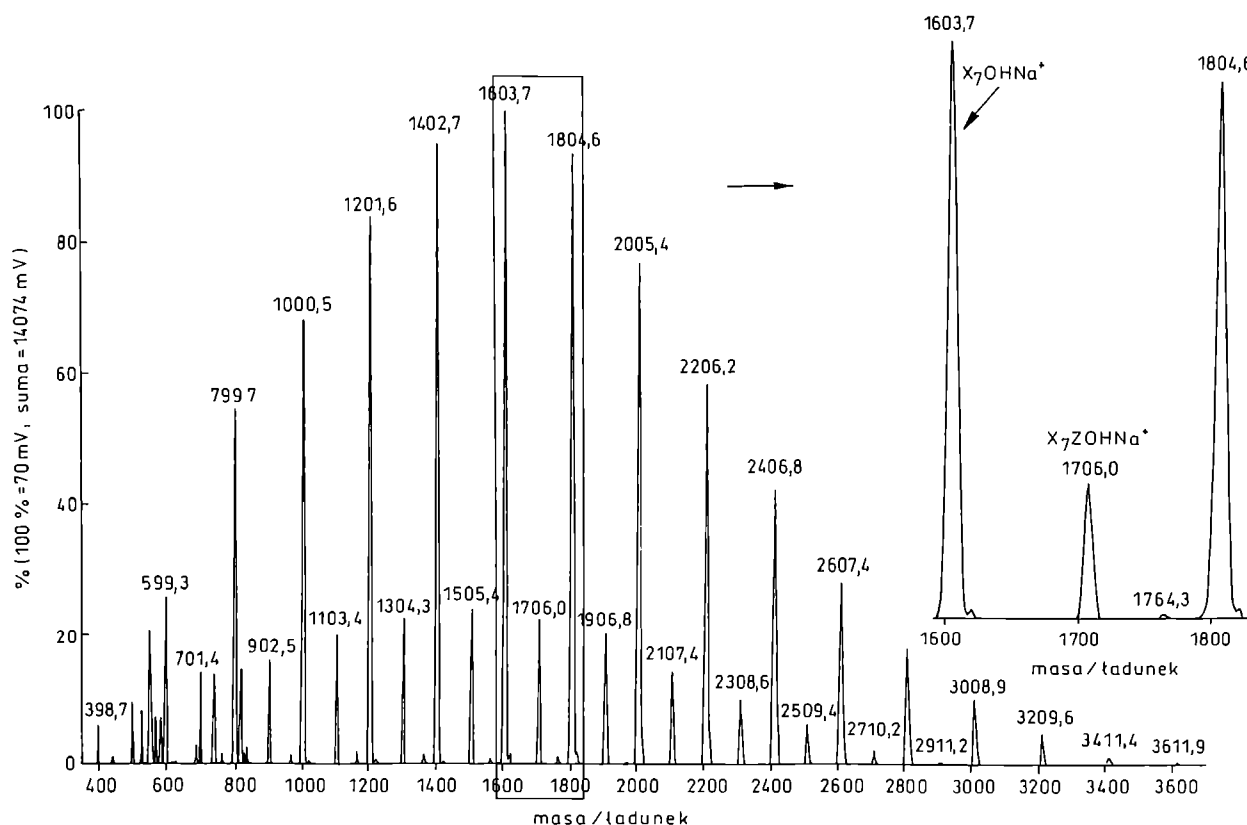
Rys. 5. Widmo masowe MALDI TOF produktów reakcji 1,10-dekanodiolu z węglanem propylenu wobec Bu_2SnO : X_7OHNa^+ — addukt heptameru z jonem sodowym, oraz X_7OHK^+ — addukt heptameru z jonem potasowym, gdzie: $X_7 = HO(CH_2)_{10}[OC(O)(CH_2)_{10}]_7$; $Y = OCH_2CH(CH_3)$, $Z = OC(O)OCH_2CH(CH_3)$ (objaśnienia w tekście)

Fig. 5. MALDI TOF mass spectrum of the product of reaction of 1,10-decanediol with propylene carbonate over Bu_2SnO as catalyst; X_7OHNa^+ — heptamer—sodium ion adduct, X_7OHK^+ — heptamer—potassium ion adduct, where $X_7 = HO(CH_2)_{10}[OC(O)(CH_2)_{10}]_7$; $Y = OCH_2CH(CH_3)$, $Z = OC(O)OCH_2CH(CH_3)$ (explanations in main text)



Rys. 6. Widma ^1H - (a) i ^{13}C -NMR (b) produktu reakcji 1,10-dekanodiolu z węglanem propylenu w obecności Bu_2SnO (objaśnienia w tekście)

Fig. 6. (a) ^1H NMR and (b) ^{13}C NMR spectra of the reaction product of 1,10-decanediol with propylene carbonate in the presence of Bu_2SnO as catalyst (explanations in main text)



Rys. 7. Widmo masowe MALDI TOF produktów reakcji węglanu propylenu z 1,10-dekanodolem (stosunek molowy = 4,4:1) wobec Bu_2SnO : X_7OHNa^+ — addukt heptameru z jonem sodowym oraz X_7OHK^+ — addukt heptameru z jonem potasowym, gdzie: $\text{X}_7 = \text{HO}(\text{CH}_2)_{10}[\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}]_7$; $\text{Z} = \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (objaśnienia w tekście)

Fig. 7. MALDI TOF mass spectrum of the product of reaction of 1,10-decanediol with propylene carbonate (1:4.4 by moles) over Bu_2SnO as catalyst; X_7OHNa^+ — heptamer—sodium ion adduct, X_7OHK^+ — heptamer—potassium ion adduct, where $\text{X}_7 = \text{HO}(\text{CH}_2)_{10}[\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}]_7$; $\text{Z} = \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (explanations in main text)

dioli a dwie serie o bardzo małej intensywności pochodzą od oligomerów zawierających końcową wbudowaną cząsteczkę tlenku propylenu (np. $X_7\text{YOHNa}^+$, 1662,5 Da) oraz od oligomerów z końcową grupą 2-hydroksypropylową (np. $X_7\text{ZOHNa}^+$, 1746,6 Da).

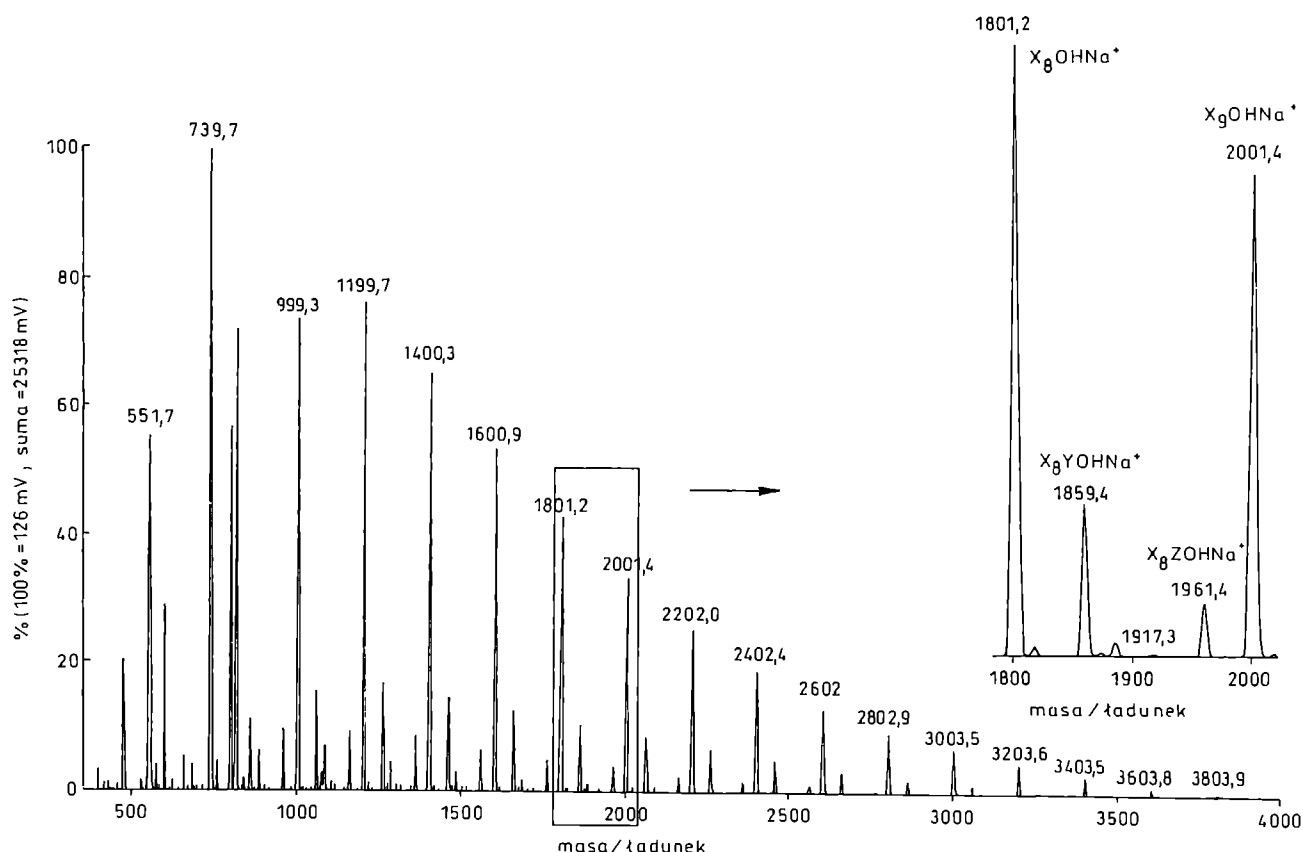
Brak sygnałów pochodzących od protonów grup metylenowych i metinowych sąsiadujących z wiązaniem eterowym w widmie $^1\text{H-NMR}$ (rys. 6a) potwierdza, że nie tworzą się fragmenty polieterowe. W widmie tym występują jedynie sygnały pochodzące od protonów metylenowych sąsiadujących z wiązaniami węglanowymi ($\delta = 4,10$ ppm, triplet 2H) i z końcowymi grupami OH ($\delta = 3,60$ ppm nakładające się dwa triplety) oraz od środkowych protonów grup metylenowych reszt 1,10-dekanodiolu (1,55—1,70 ppm, multiplet i 1,25—1,36 ppm, multiplet). Porównując intensywności sygnałów odnoszących się do przesunięć chemicznych 4,1 ppm i 3,6 ppm (1:5,6) można wnioskować o średnim ciężarze cząsteczkowym, wynoszącym ok. 1200 Da (tabela 1, Lp. 4).

W widmie $^{13}\text{C-NMR}$ (rys. 6b) występują sygnały od atomów węgla karbonylowego (155,36 ppm), grup metylenowych sąsiadujących z wiązaniem węglanowym

(67,92 ppm), z grupami OH ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) (63,1 ppm) i ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) (32,72 ppm) oraz od środkowych grup metylenowych w resztach 1,10-dekanodiolu (29,40—28,62 i 25,61 ppm). Brak drugiego sygnału od atomów węgla karbonylowego potwierdza, że do makrocząsteczki oligowęglanu nie wbudowuje się więcej niż jedna cząsteczka węglanu propylenu. W widmie FT-IR nie występuje pasmo absorpcji grup eterowych.

Prowadzenie kondensacji węglanu propylenu z 1,10-dekanodiolem w warunkach dużego nadmiaru węglanu (4,4:1 mol/mol, tabela 1, Lp. 5) powoduje zwiększenie stężenia końcowych grup 2-hydroksypropylowych [równanie (6) w schemacie B], co zwiększa szybkość transestryfikacji [równania (3) i (4) w schemacie B]. W widmie masowym MALDI TOF (rys. 7) widać wyraźny wzrost intensywności sygnałów pochodzących od makrocząsteczek zawierających jedną cząsteczkę węglanu propylenu (końcowe grupy 2-hydroksypropylowe, np. $X_7\text{ZOHNa}^+$, 1706,0 Da) w stosunku do intensywności sygnałów od oligowęglanodiolu (np. $X_8\text{OHNa}^+$, 1804,6 Da).

Uwzględniając fakt, że wraz z glikolem 1,2-propylenowym oddestylowuje węglan propylenu stosowaliśmy



Rys. 8. Widmo masowe MALDI TOF produktów trwającej 20 h reakcji 1,10-dekanodiolu z węglanem propylenu wobec Bu_2SnO w temp. 175°C : $X_8\text{OHNa}^+$ — addukt oktameru z jonem sodowym, gdzie: $X_8 = \text{HO}(\text{CH}_2)_{10}[\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}]_8$; $Y = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $Z = \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (objaśnienia w tekście)

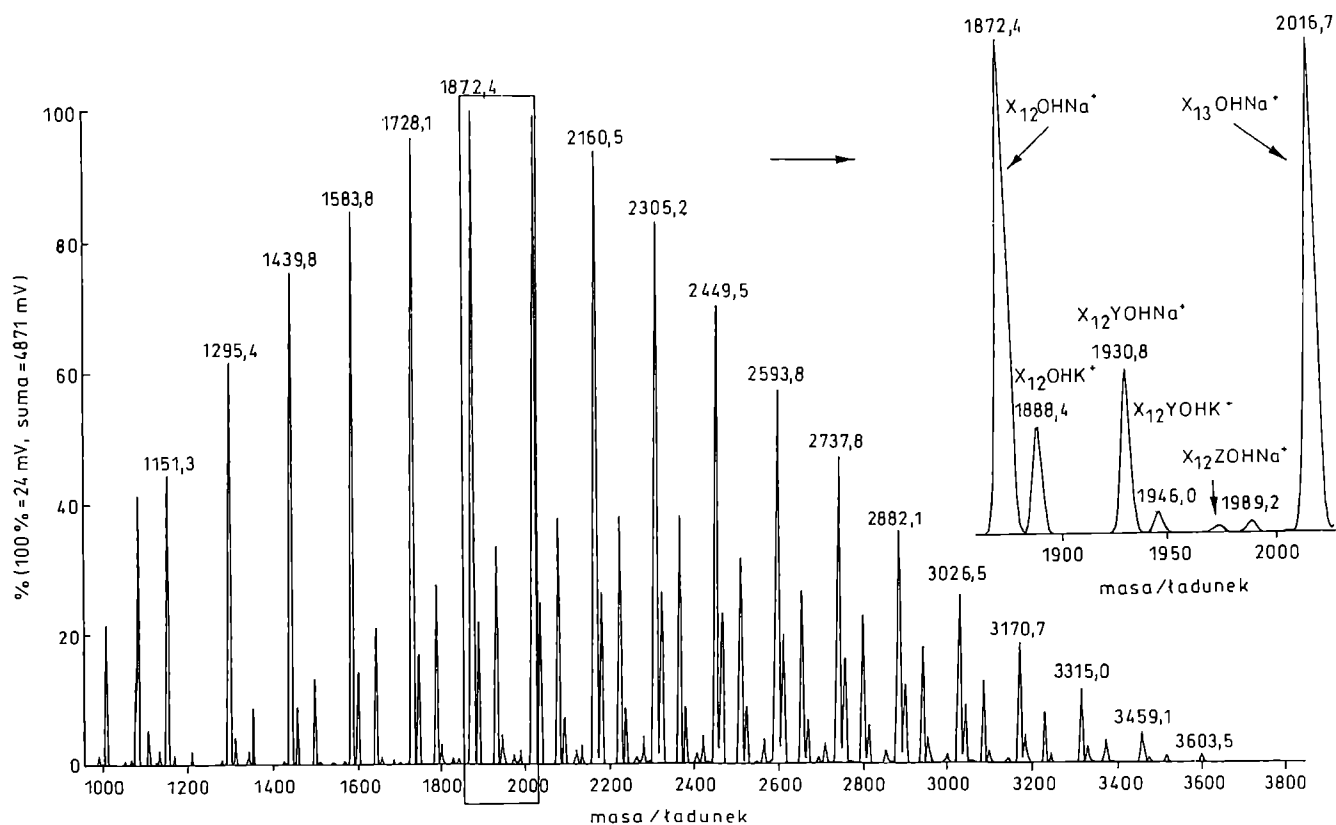
Fig. 8. MALDI TOF mass spectrum of the product of reaction (175°C , 20 h) of 1,10-decanediol with propylene carbonate over Bu_2SnO as catalyst; $X_8\text{OHNa}^+$ — octamer—sodium ion adduct, where $X_8 = \text{HO}(\text{CH}_2)_{10}[\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}]_8$; $Y = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $Z = \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (explanations in main text)

w reakcji ponad dwukrotny nadmiar tego ostatniego. Jednakże okazało się, że po odebraniu ok. połowy ilości glikolu 1,2-propylenowego szybkość polikondensacji wyraźnie maleje, mimo że w układzie jest jeszcze obecny cykliczny węglan (w widmie FT-IR występuje pasmo absorpcji grup karbonylowych pięciocłonowego pierścienia cyklicznego węglanu przy 1800 cm^{-1}). Dodanie do mieszaniny reakcyjnej dodatkowej porcji węglanu propyleny zwiększa szybkość reakcji i ponownie zaczyna współdestylować glikol 1,2-propylenowy. Jest to więc jeden z niewielu przykładów heteropolikondensacji, w której ciężar cząsteczkowy polimeru nie zależy od tego czy zostaje zachowana stechiometria wyjściowych substratów. Aby więc uzyskać odpowiednio duży ciężar cząsteczkowy należy w sposób ciągły utrzymywać nadmiar jednego z substratów w trakcie syntezy; wynika to z małej wartości stałej równowagi reakcji wg równania (2) w schemacie B.

Zaobserwowaliśmy, że szybkość polikondensacji w wypadku węglanu propyleny w porównaniu z szybkością odpowiedniej reakcji z udziałem węglanu etyleny jest wyraźnie (prawie dwukrotnie) mniejsza i dlatego po długim czasie polikondensacji, zwłaszcza w warunkach

dostępu powietrza, w produkcie pojawia się więcej makrocząstek zakończonych grupami 2-hydroksypropyloeterowymi. Tak więc w widmie masowym MALDI TOF produktów trwającej 20 h polikondensacji węglanu propyleny z 1,10-dekanodiolom (tabela 1, Lp. 6) intensywność sygnałów pochodzących od oligowęglanów z wbudowaną jedną cząsteczką tlenku propyleny (np. $X_8\text{YOHNa}^+$, 1859,4 Da) w porównaniu z intensywnością sygnałów od oligowęglanodioli (np. $X_7\text{OHNa}^+$, 1801,2 Da) rośnie i wynosi 1:5 (rys. 8).

Jeszcze większy udział oligowęglanodioli z wbudowaną cząsteczką tlenku propyleny obserwowaliśmy w polikondensacji węglanu propyleny z 1,6-heksanodiolom trwającej 24 h (tabela 1, Lp. 7). W widmie masowym występują trzy szeregi pików (rys. 9), mianowicie piki pochodzące od oligowęglanodioli (np. $X_{12}\text{OHNa}^+$, 1872,4 Da) i znacznie mniej intensywne piki od adduktu z jonem K^+ (np. $X_{12}\text{OHK}^+$, 1888,4 Da), od oligomerów z jedną cząsteczką tlenku propyleny (np. $X_{12}\text{YOHNa}^+$, 1930,6 Da) oraz z jedną cząsteczką węglanu propyleny (np. $X_{12}\text{ZOHNa}^+$, 1974,7 Da). Drugorzędowe grupy OH pochodzące z tlenku propyleny mogą kończyć łańcuch polireakcji.



Rys. 9. Widmo masowe MALDI TOF produktów trwającej 24 h reakcji 1,10-heksanodiolu z węglanem propyleny wobec Bu_2SnO w temp. 175°C : $X_{12}\text{OHNa}^+$ — addukt dodekameru z jonem sodowym, gdzie: $X_{12} = \text{HO}(\text{CH}_2)_6[\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_6]_{12}$; $Y = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $Z = \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (objaśnienia w tekście)

Fig. 9. MALDI TOF mass spectrum of the product of reaction (175°C , 24 h) of 1,6-hexanediol with propylene carbonate over Bu_2SnO as catalyst; $X_{12}\text{OHNa}^+$ — dodecamer—sodium ion adduct, where $X_{12} = \text{HO}(\text{CH}_2)_6[\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_6]_{12}$; $Y = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $Z = \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (explanations in main text)

Otrzymane przez nas oligowęglanodirole charakteryzują się niską temperaturą zeszklenia. Na termogramie DSC oligowęglanodiolu na podstawie 1,6-heksanodiolu są obecne endotermiczne piki 32,6 i 44,9°C związane z topnieniem fazy krystalicznej oraz charakterystyczne dla T_g przebiegię krzywej w temp. -72,6°C.

PODSUMOWANIE

Opracowana przez nas, opisana w niniejszym artykule metoda syntezy oligowęglanodioli z wykorzystaniem węgla propylenu oraz 1,6-heksanodiolu i 1,10-dekanodiolu zapewnia uzyskanie produktów niezawierających fragmentów polieterowych. Utrzymując stały nadmiar molowy węgla propylenu w stosunku do diolu w trakcie polikondensacji, stosując *n*-heptan jako czynnik „azeotropujący” tworzący się w toku syntezy glikol 1,2-propylenowy i tlenku dibutylocyny jako katalizatora transestryfikacji oraz prowadząc reakcję w temp. 150—175°C otrzymaliśmy oligomery węglanowe zakończone grupami hydroksylowymi, które mogą być z powodzeniem zastosowane jako poliole w procesie wytwarzania poliuretanów.

LITERATURA

1. Szycher M., McArthur W. A.: „Surface Fissuring of Polyurethanes Following *in vivo* Exposure” w „Corrosion and Degradation of Implant Materials”, ASTM STP 859 (red. Fraker, Griffin), Philadelphia, PA, str. 308—321.
2. Stokes K., McVenes R., Anderson J. M.: *J. Biomat. Appl.* 1995, 9, 321.
3. *Pat. USA* 5 133 742 (1992) i 5 229 431 (1993).
4. Schnell H.: „Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Wiley, Nowy Jork 1964, str. 9.
5. Rokicki A., Kuran W.: *J. Macromol. Sci-Rev., Macromol. Chem. C* 1981, 21, 135.
6. Höcker H., Keul H.: „Cyclic Carbonates (Ring-Opening Polymerization)” w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salomone J. C.), CRC Press, Boca Raton 1996, str. 1647.
7. Pokharkar V., Sivaram S.: *Polymer* 1995, 36, 4851.
8. Harris R. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38, 463.
9. Harris R. F., McDonald L. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 37, 1491.
10. Rokicki G., Kowalczyk T.: *Polymer* 2000, 41, 9013.
11. Rokicki G., Kowalczyk T., Gliński M.: *Polym. J.* 2000, 32, 381.