

WITOLD KURAN, ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK,
TOMASZ LISTOŚ, MARCIN SOBCZAK, CEZARY DĘBEK

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

Polimeryzacja i kopolimeryzacja sześcioczłonowych cyklicznych węglanów wobec katalizatorów koordynacyjnych

(CO)POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC CARBONATES OVER COORDINATING CATALYSTS

Summary — Coordination polymerization of 6-membered trimethylene carbonate and neopentyl carbonate was studied in the presence of organoaluminum, organozinc and organotin catalysts. Methylaluminumoxane, tin(II) 2-ethylhexanoate and products of reactions of triethylaluminum with water, diethylzinc with water, and diethylzinc with pyrogallol were used as the coordinating catalysts. Polymerizations were run at 30–60°C to yield oligocarbonates, $M = 2000$ –45 000 g/mol, in 50–95% yields (Table 1). The catalysts used enabled copolymers of 6-membered carbonates and propylene oxide (Table 2), propylene carbonate (Table 4) and terpolymers with propylene oxide and carbon dioxide (Table 3) to be prepared. The number-average M of the copolymers and terpolymers ranged from 1500 to 13 500 g/mol. Each comonomer used was less reactive than trimethylene carbonate and neopentyl carbonate. Copolymerization with propylene carbonate should be run at temperatures of min. 80°C; under these conditions, carbonate groups become partially decarboxylated (eqn. 12). The present and the reported results were used to discuss certain aspects of the propagation mechanism involving alkoxide or carbonate active centers.

Key words: six-membered cyclic carbonates, coordinating catalysts, polymerization and copolymerization, propylene oxide, carbon dioxide, propylene carbonate, active centers.

Zastosowanie katalizatorów koordynacyjnych w polimeryzacji i kopolimeryzacji monomerów heterocyklicznych przyczyniło się do znacznego wzbogacenia metod syntezy polimerów i umożliwiło otrzymanie wielu nowych związków wielkocząsteczkowych, których nie udawało się otrzymać na drodze polimeryzacji jonowej [1]. Jednym z przykładów takich procesów jest reakcja dwutlenku węgla z oksiranami, która w obecności inicjatorów anionowych lub kationowych prowadzi do cyklicznych pięcioczłonowych węglanów [2], a w obecności katalizatorów cynko-, glino- lub kobaltoorganicznych — do alifatycznych poliwęglanów [3, 4]. Otrzymanie alifatycznych poliwęglanów z łatwo dostępnych pięcioczłonowych cyklicznych węglanów (1,3-diokso-2-onów) jest niemożliwe ze względów termodynamicznych [5]. Związki te mogą być natomiast wykorzystane do otrzymywania poli(etero-węglanów) na drodze polimeryzacji w wysokiej temperaturze z częściową eliminacją dwutlenku węgla [6, 7] lub na drodze kopolimeryzacji z oksiranami [8]. Sześcioczłonowe cykliczne węglany alkilenów (1,3-dioksan-2-ony) ulegają stosun-

kowo łatwo homopolimeryzacji pod wpływem czynników zarówno nukleofilowych, jak i elektrofilowych [9, 10]. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się procesy polimeryzacji tych monomerów w obecności katalizatorów koordynacyjnych, ze względu na możliwość wyeliminowania niektórych niekorzystnych zjawisk (np. makrocyklizacji lub dekarboksylacji) występujących w reakcjach polimeryzacji kationowej lub anionowej. Jako katalizatory stosowano dotychczas związki cyny(II) lub (IV) (tlenek dibutylocyny [11], dimetoksydibutylocynę [12, 13], 2-etyloheksanian cyny(II) [11, 14–18], trichlorek butylocyny [15]), glinu (pochodne trialkoksyglinowe [11, 19, 20], alkiloalkoksyglinowe [21], metylo- i izobutyloalumoksany [22–24]) oraz związki cynku (dietylocynk [13], stearynian cynku [16, 20]). Bardzo efektywnymi katalizatorami okazały się kompleksy glinu z ligandami porfirynowymi [25]. W ich obecności polimeryzacja cyklicznych węglanów ma charakter „żyjący” i możliwe jest otrzymanie kopolimerów blokowych z oksiranami i ϵ -kaprolaktonem. Jednym z istotnych czynników stymulujących rozwój ba-

dań nad tą klasą polimerów są perspektywy wykorzystania ich jako materiałów biodegradowalnych oraz jednostek elastycznych w tworzywach segmentowych.

W naszym zespole od szeregu lat prowadzi się badania nad reakcjami polimeryzacji z otwarciem pierścienia katalizowanymi przez produkty reakcji trietyloglinu lub dietylocynku z wodą, alkoholami i fenolami wielowodorotlenowymi. W ramach pracy przedstawionej w niniejszym artykule postanowiliśmy zbadać przydatność tego typu układów katalitycznych w reakcjach homopolimeryzacji węglanu trimetylenu (WTM) i węglanu neopentylu (WNP), ich kopolimeryzacji z tlenkiem propylenu i węglanem propylenu oraz terpolimeryzacji z tlenkiem propylenu i dwutlenkiem węgla. Do badań wybrano układy powstające w reakcji trietyloglinu z wodą w stosunku molowym 2:1 (2), dietylocynku z pirogalem w stosunku molowym 2:1 (3) i dietylocynku z wodą w stosunku molowym 1:1 (4). Dla porównania, analogiczne reakcje przeprowadzono również z udziałem dwu handlowo dostępnych katalizatorów: metyloaluminoksanu (1) oraz 2-etyloheksanianu cyny (5), które były już stosowane w reakcjach homopolimeryzacji cyklicznych węglanów sześcioczłonowych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Węglan propylenu (Fluka AG), tlenek propylenu (Fluka AG), węglan dietylowy (Aldrich Chem. Co), glikol 1,3-propylenowy (Aldrich Chem. Co), glikol neopentylowy (Aldrich Chem. Co) oraz rozpuszczalniki odwadniano stosując znane procedury, a następnie destylowano i przechowywano w atmosferze osuszonego i odtlenionego azotu. Dwutlenek węgla, pirogalol (1,2,3-trihydroksybenzen), trietyloglin (Aldrich Chem. Co), dietylocynk (Aldrich Chem. Co), metyloaluminoksan w postaci 10-proc. roztworu w toluenie (Aldrich Chem. Co), 2-etyloheksanian cyny (LPT, Politechnika Warszawska) oraz substancje pomocnicze stosowano bez oczyszczania.

Synteza sześcioczłonowych cyklicznych węglanów

Węglan trimetylenu otrzymano w reakcji węglanu dietylowego (240 g, 2 mole) z glikolem 1,3-propylenowym (152 g, 2 mole) wobec 2-etyloheksanianu cyny (19 g, 100 mmoli) jako katalizatora. Reagenty mieszano przez 8 h w temp. 160°C, po czym oddestylowywano etanol. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowywano pozostałość etanolu oraz nieprzereagowane substraty. Otrzymany poli(węglan trimetylenu) poddawano degradacji termicznej w temp. 180°C, a powstający węglan trimetylenu oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt krystalizowano z mieszaniny benzen/tetrahydrofuran (4:1), uży-

skując białe drobne kryształy WTM o temperaturze topnienia 40°C, które suszono w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem.

Węglan neopentylu otrzymano w analogiczny sposób (temperatura degradacji 220°C), stosując odpowiednio węglan dietylowy (240 g, 2 mole), glikol neopentylowy (208 g, 2 mole) oraz 2-etyloheksanian cyny (19 g, 100 mmoli).

Synteza katalizatorów

Katalizatory koordynacyjne przygotowywano każdorazowo bezpośrednio przed użyciem, w atmosferze suchego i odtlenionego gazu obojętnego, wkraplając roztwór pirogalolu lub wody w 1,4-dioksanie (2–4 mmole w 6 cm³ rozpuszczalnika) do roztworu związku metaloorganicznego (trietyloglinu lub dietylocynku) (2 mmole w 2 cm³ dioksanu). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, a jej postęp kontrolowano mierząc objętość wydzielonego etanu.

Homopolimeryzacja sześcioczłonowych cyklicznych węglanów

Do stalowego reaktora pojemności 60 cm³ odważano 50 mmoli odpowiedniego sześcioczłonowego cyklicznego węglanu (5,10 g węglanu trimetylenu lub 6,50 g węglanu neopentylu), ewakuowano powietrze i wypełniano gazem obojętnym. Następnie w atmosferze azotu wprowadzano 10 cm³ toluenu lub chlorku metylenu (środowisko polimeryzacji) i uprzednio przygotowany roztwór katalizatora w dioksanie (8 cm³).

Katalizatory niewymagające wcześniejszego przygotowania [tj. metyloaluminoksan (1) oraz etyloheksanian cyny (5)] wprowadzano do reaktora w ilości 2 mmoli. Taki sposób postępowania dotyczy wszystkich procesów homopolimeryzacji, kopolimeryzacji i terpolimeryzacji opisanych w niniejszej publikacji.

Tak napełniony reaktor umieszczano w termostacie w odpowiedniej temperaturze. Po upływie określonego czasu reakcji otrzymany produkt rozpuszczano w chlorku metylenu, następnie wytrząsano z 10-proc. wodnym roztworem kwasu solnego w celu odmycia katalizatora, po czym prowadzono wytrząsanie z wodą aż do uzyskania odczynu obojętnego oraz całkowitego usunięcia nieprzereagowanego monomeru. Produkt reakcji wytrącano metanolem i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej w ciągu ok. 50 h.

Kopolimeryzacja sześcioczłonowych cyklicznych węglanów z tlenkiem propylenu

Kopolimeryzację prowadzono analogicznie do homopolimeryzacji cyklicznych węglanów, stosując 25 mmoli (2,55 g) węglanu trimetylenu lub 25 mmoli (3,25 g) węglanu neopentylu i wprowadzając dodatkowo do układu tlenek propylenu w ilości 25 mmoli (1,45 g).

Kopolimeryzacja sześciocząłowych cyklicznych węglanów z węglanem propylenu

Kopolimeryzację sześciocząłowych cyklicznych węglanów z pięciocząłowym węglanem alkilenu — węglanem propylenu prowadzono w sposób analogiczny do opisanego powyżej. Do reakcji stosowano 25 mmoli każdego z komonomerów.

Terpolimeryzacja sześciocząłowych cyklicznych węglanów z tlenkiem propylenu i dwutlenkiem węgla

Do stalowego autoklawu pojemności 60 cm³ wprowadzano w atmosferze azotu 25 mmoli cyklicznego węglanu (2,55 g WTM lub 3,25 WNP), 25 mmoli tlenku propylenu (1,45 g), 10 cm³ toluenu oraz 8 cm³ roztworu przygotowanego uprzednio katalizatora. Następnie autoklaw napełniano dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem 60 atm (6 MPa) przez 3 minuty. Wprowadzano w ten sposób ok. 200 mmoli CO₂ (8,8 g). Reakcje terpolimeryzacji prowadzono w temp. 60°C w ciągu 24–48 h.

Otrzymane produkty rozpuszczano w chlorku mety-

klicznych węglanów oraz ich kopolimeryzacji z tlenkiem propylenu lub węglanem propylenu, jak również terpolimeryzacji z tlenkiem propylenu i CO₂ badano metodami spektroskopii IR („Specord 80”, Carl-Zeiss Jena), ¹H-NMR i ¹³C-NMR („Varian VXR” 300 MHz; stosowano roztwory w CDCl₃). W przypadku niektórych produktów oznaczano średni ciężar cząsteczkowy i jego rozkład metodą chromatografii żelowej (GPC) w tetrahydrofuranie („Shimadzu C-R4a Chromatopac”) oraz rejestrowano widma masowe techniką MALDI ToF („Kratos Kompact 4”).

WYNIKI

Homopolimeryzacja sześciocząłowych cyklicznych węglanów

W temperaturze 60°C węglan trimetyleny (WTM) i węglan neopentyłu (WNP) ulegają homopolimeryzacji w obecności wszystkich badanych koordynacyjnych układów katalitycznych (tabela 1).

Tabela 1. Homopolimeryzacja węglanu trimetyleny (WTM) i węglanu neopentyłu (WNP)^{a)}

Tabela 1. Homopolymerization of trimethylene carbonate and neopentyl carbonate

| Lp. | Warunki reakcji | | | | Poli(węglan alkilenu) | | | |
|-----|-----------------|-------------------|-----------|---------|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
| | katalizator | monomer | temp., °C | czas, h | wydajność, % | \bar{M}_n , g/mol | \bar{M}_w , g/mol | \bar{M}_w/\bar{M}_n ^{b)} |
| 1. | 1 | WTM ^{b)} | 30 | 20 | 82 | — | — | — |
| 2. | 1 | WTM ^{b)} | 60 | 20 | 84 | 8000 | 11 000 | 1,38 |
| 3. | 1 | WTM | 60 | 20 | 88 | — | — | — |
| 4. | 1 | WTM | 60 | 48 | 96 | 6400 | 7900 | 1,23 |
| 5. | 1 | WNP ^{b)} | 30 | 20 | 93 | 38 300 | 56 900 | 1,49 |
| 6. | 1 | WNP ^{b)} | 60 | 20 | 94 | 45 000 | 69 600 | 1,55 |
| 7. | 1 | WNP | 60 | 48 | 92 | 9600 | 13 600 | 1,42 |
| 8. | 2 | WTM ^{b)} | 60 | 20 | 89 | 2100 | 2900 | 1,41 |
| 9. | 2 | WNP ^{b)} | 60 | 20 | 93 | 12 300 | 25 000 | 2,04 |
| 10. | 3 | WTM | 60 | 48 | 78 | 11 600 | 24 700 | 2,13 |
| 11. | 3 | WTM ^{b)} | 60 | 70 | 80 | — | — | — |
| 12. | 3 | WNP | 60 | 48 | 75 | 6200 | 14 500 | 2,34 |
| 13. | 4 | WTM ^{b)} | 60 | 120 | 58 | 5600 | 7500 | 1,35 |
| 14. | 4 | WTM | 60 | 48 | 56 | 2800 | 5400 | 1,93 |
| 15. | 4 | WNP | 60 | 48 | 46 | — | — | — |
| 16. | 5 | WTM ^{b)} | 60 | 20 | 73 | 5300 | 6600 | 1,25 |
| 17. | 5 | WNP | 60 | 48 | 67 | 8200 | 18 400 | 2,24 |

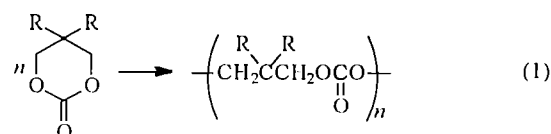
^{a)} Oznaczenia katalizatorów w tej i dalszych tabelach — por. część wstępna artykułu.

^{b)} Jako środowisko polimeryzacji stosowano 10 cm³ chlorku metylenu, w pozostałych przypadkach — 10 cm³ toluenu.

lenu, a następnie wytrząsano z 10-proc. wodnym roztworem kwasu solnego i wodą, jak to opisano uprzednio. Zawartość cyklicznych węglanów w mieszaninie poreakcyjnej kontrolowano metodą spektroskopii ¹H-NMR. Następnie odparowywano rozpuszczalnik, a wydzielony terpolimer suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 35°C.

Charakterystyka produktów

Produkty homopolimeryzacji sześciocząłowych cy-



R = H lub CH₃

Najbardziej aktywnymi katalizatorami okazały się produkty reakcji związków alkiloglinowych z wodą — metyloaluminoksan (1) i etyloaluminoksan (2), w obecności których uzyskuje się konwersje 82–96%. Podobne wy-

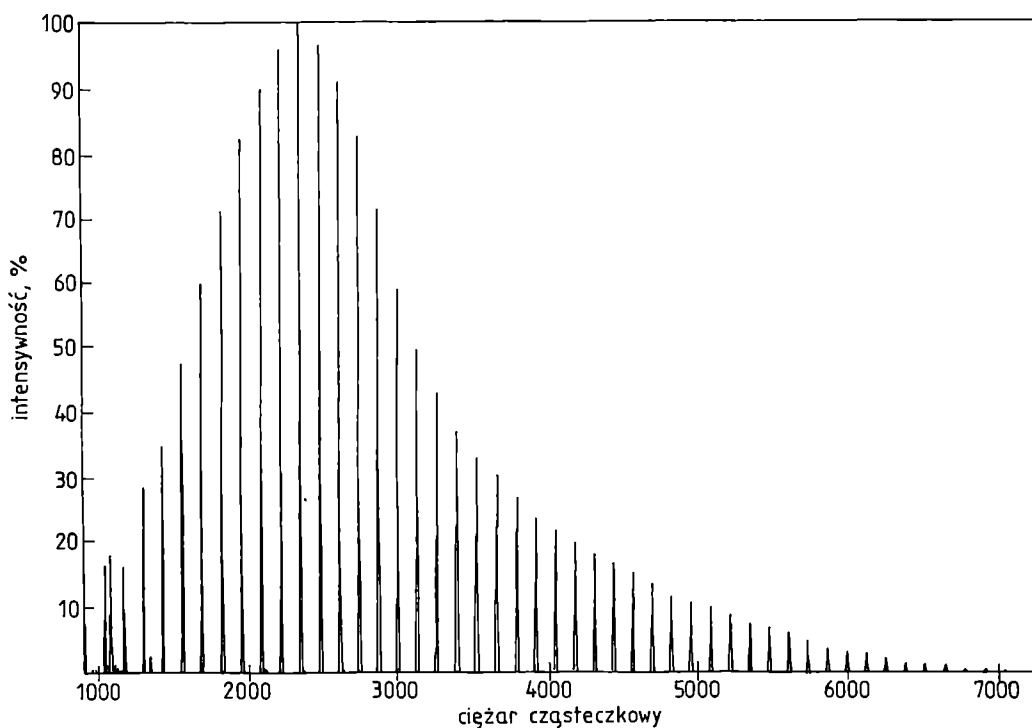
dajności można uzyskać nie tylko w temp. 60°C, lecz także w temperaturze zbliżonej do pokojowej (Lp. 1 i 5). W widmach NMR produktów otrzymanych w reakcjach katalizowanych przez związki glinoorganiczne występują sygnały charakterystyczne dla merów węglanowych i końcowych grup hydroksylowych. W widmach $^1\text{H-NMR}$ poli(węglanu trimetyleny) obserwuje się sygnały przy $\delta = 1,97$ [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$, kwintet], 3,63 [CH_2OH , triplet], 4,16 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$, triplet] ppm, a w widmach $^{13}\text{C-NMR}$ przy $\delta = 27,8$ [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$], 64,1 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$], 67,8 [CH_2OH], 154,7 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$] ppm. Natomiast w widmach $^1\text{H-NMR}$ poli(węglanu neopentylu) występują sygnały przy $\delta = 0,98$ [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$, singlet], 3,34 [CH_2OH , singlet], 3,95 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$, singlet] ppm, a w widmie $^{13}\text{C-NMR}$ przy $\delta = 21,3$ [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$], 35,1 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$], 67,9 [CH_2OH], 72,4 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}$], 155,3 OC(O)O ppm.

Widma wykonane techniką MALDI ToF (przykład widma przedstawia rys. 1), wskazują że produkty

wowano sygnałów charakterystycznych dla jednostek polieterowych co oznacza, że w trakcie polimeryzacji proces dekarboksylacji, praktycznie biorąc, nie zachodzi a eliminacja CO_2 z końca łańcucha przebiega prawdopodobnie podczas hydrolytycznego rozkładu układu katalitycznego.

2-Etyloheksanian cyny, który stanowi typowy katalizator w wielu procesach polimeryzacji cyklicznych estrów i węglanów, w reakcjach homopolimeryzacji WTM i WNP jest nieco mniej aktywny od katalizatorów glinoorganicznych oraz cynkoorganicznych powstających w reakcji z pirogalem (tabela 1, Lp. 16 i 17). Najmniej efektywnym katalizatorem okazał się układ powstający w reakcji dietylocynku z wodą, który po dwu dobach pozwolił na otrzymanie homopolimerów WTM i WNP z wydajnością odpowiednio ok. 56% i 46% (Lp. 14 i 15).

Produkty homopolimeryzacji WTM i WNP charakteryzowały się na ogół niewielkim średnim ciężarem cząsteczkowym i polidispersyjnością w granicach 1,23—2,34. Stwierdziliśmy, że wiele z nich może być z powodzeniem wykorzystywanych jako prekursorzy seg-



Rys. 1. Widmo MALDI ToF produktu homopolimeryzacji węglanu neopentylu otrzymanego w obecności metyloaluminoksanu jako katalizatora (tabela 1, Lp. 7)

Fig. 1. MALDI TOF mass spectrum of the product of homopolymerization of neopentyl carbonate in the presence of methylaluminoxane as catalyst (Table 1, Run No. 7) and tetrahydrofuran as solvent

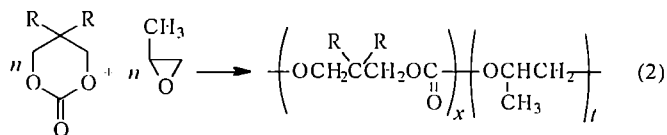
otrzymane wobec katalizatorów glino- lub cynkoorganicznych zawierają powtarzalne jednostki węglanowe i że z obu stron są zakończone grupami hydroksylowymi. Taka struktura może powstać w wyniku eliminacji cząsteczki dwutlenku węgla z jednej z grup końcowych. W widmach NMR większości produktów nie zaobser-

mentów elastycznych w poliuretanach o zwiększonej odporności na hydrolizę [26]. Jedyny wyjątek stanowiły produkty homopolimeryzacji węglanu neopentylu otrzymane w obecności metyloaluminoksanu, jako katalizatora, w chlorku metylenu w charakterze rozpuszczalnika, których średni ciężar cząsteczkowy był wyraźnie

większy (Lp. 5 i 6). Na obecnym etapie badań nie można jeszcze stwierdzić jakie czynniki decydują o średnim ciężarze cząsteczkowym, a dość szerokie rozkłady długości łańcuchów produktów powstających w poszczególnych układach wskazują, że nie mamy tu do czynienia z procesem polimeryzacji żyjącej.

Kopolimeryzacja sześcioczłonowych cyklicznych węglanów z tlenkiem propylenu

Wszystkie stosowane w niniejszej pracy układy katalityczne umożliwiają również otrzymanie kopolimerów WTM i WNP z tlenkiem propylenu (TP).



R = H lub CH₃

Skład kopolimerów wyznaczono na podstawie intensywności sygnałów charakterystycznych dla poszczególnych merów w widmach ¹H-NMR produktów. W przypadku merów TP był to dublet przy $\delta = 1,10$ ppm [CH(CH₃)CH₂O], w przypadku merów WTM — kwintet przy $\delta = 1,99$ ppm [CH₂CH₂CH₂OC(O)O], multiplet przy $\delta = 3,45$ – $3,55$ ppm [CH₂CH(CH₃)O], triplet przy $\delta = 3,63$ ppm [CH₂OH] i triplet przy $\delta = 4,19$ ppm [CH₂CH₂CH₂OC(O)O], a w przypadku merów WNP —

singlety przy $\delta = 0,97$ ppm [CH₂C(CH₃)₂CH₂OC(O)O], $\delta = 3,33$ [CH₂OH] i $\delta = 3,94$ ppm [CH₂C(CH₃)₂CH₂OC(O)O]. Wychodząc z równomolowej ilości monomerów otrzymuje się polieterowęglany zawierające sumarycznie 8–22% molowych merów tlenku propylenu (tabela 2). Stwierdziliśmy jednak, że z produktów powstających wobec katalizatorów glikoorganicznych można wyodrębnić niewielką ilość frakcji rozpuszczalnej we wrzącym metanolu, w której przeważają mery oksiranu. Na podstawie analizy widm ¹³C-NMR można sądzić, że w obu frakcjach oprócz sygnałów charakterystycznych dla homosekwencji, występują także wyraźne sygnały sekwencji zawierających obok siebie oba rodzaje merów. Oznacza to, że nie mamy tu do czynienia z mieszaniną homopolimerów ani też z mieszaniną kopolimerów blokowych. Rysunki 2 i 3 przedstawiają dla przykładu widma ¹³C-NMR dwu frakcji poli(oksypropylenu-co-oksycarbonylotrimetylenu): zawierającej ok. 24% mol. merów TP (frakcja nierozpuszczalna w metanolu — rys. 2) i ok. 68% mol. tych merów (frakcja rozpuszczalna w metanolu — rys. 3). Na rysunkach tych umieszczono też odpowiednie przypisania poszczególnych sygnałów. Na podstawie analizy intensywności sygnałów można przyjąć, że wyraźną czułość na chemiczny skład sekwencji wykazują sygnały węgla grupy karbonylowej (d) i grupy metylenowej (e) sąsiadującej z atomem tlenu w merach węglanowych oraz sygnały charakterystyczne dla grup metylowych (c) w merach tlenku propylenu. W przypadku tych ostatnich

T a b e l a 2. Kopolimeryzacja węglanu trimetylenu (WTM) lub węglanu neopentylu (WNP) z tlenkiem propylenu (TP)^{a)}

T a b e l e 2. Copolymerization of trimethylene carbonate or neopentyl carbonate with propylene oxide

| Lp. | Warunki reakcji | | | | Poli(etero-węglan alkilenu) | | | | | |
|-----|-----------------|----------------------|-----------|---------|-----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--|--|
| | kat. | monomery | temp., °C | czas, h | wyd., % | \bar{M}_n , g/mol | \bar{M}_w , g/mol | \bar{M}_w/\bar{M}_n | X ^{b)} i T ^{b)} , % mol. | CW ^{c)} i TP ^{d)} , % mas. |
| 1. | 1 | WTM/TP ^{e)} | 30 | 20 | 53 | — | — | — | — | — |
| 2. | 1 | WTM/TP ^{e)} | 60 | 20 | 60 | 9200 | 13 900 | 1,51 | — | — |
| 3. | 1 | WTM/TP | 60 | 48 | 69 | 4200 | 7900 | 1,88 | 82; 18 | 96; 21 |
| 4. | 1 | WNP/TP ^{e)} | 30 | 20 | 59 | — | — | — | — | — |
| 5. | 1 | WNP/TP ^{e)} | 60 | 20 | 64 | — | — | — | — | — |
| 6. | 1 | WNP/TP | 60 | 48 | 62 | 7100 | 12 300 | 1,73 | 85; 15 | 86; 15 |
| 7. | 2 | WTM/TP ^{e)} | 60 | 20 | 50 | 7800 | 10 800 | 1,38 | — | — |
| 8. | 2 | WNP/TP ^{e)} | 60 | 20 | 57 | — | — | — | — | — |
| 9. | 2 | WNP/TP | 60 | 48 | 61 | 3700 | 6100 | 1,65 | 88; 12 | 70; 9 |
| 10. | 3 | WTM/TP | 60 | 48 | 62 | 4800 | 5900 | 1,23 | 78; 22 | 83; 24 |
| 11. | 3 | WNP/TP | 60 | 48 | 58 | 2200 | 3300 | 1,50 | 89; 11 | 79; 10 |
| 12. | 4 | WTM/TP | 60 | 48 | 46 | 1600 | 3600 | 2,25 | 87; 13 | 66; 10 |
| 13. | 4 | WNP/TP | 60 | 48 | 39 | 7100 | 9400 | 1,32 | 84; 16 | 52; 10 |
| 14. | 5 | WTM/TP | 60 | 48 | 55 | 3500 | 6200 | 1,77 | 92; 8 | 73; 7 |
| 15. | 5 | WNP/TP | 60 | 48 | 52 | 4800 | 6000 | 1,25 | 84; 16 | 70; 14 |

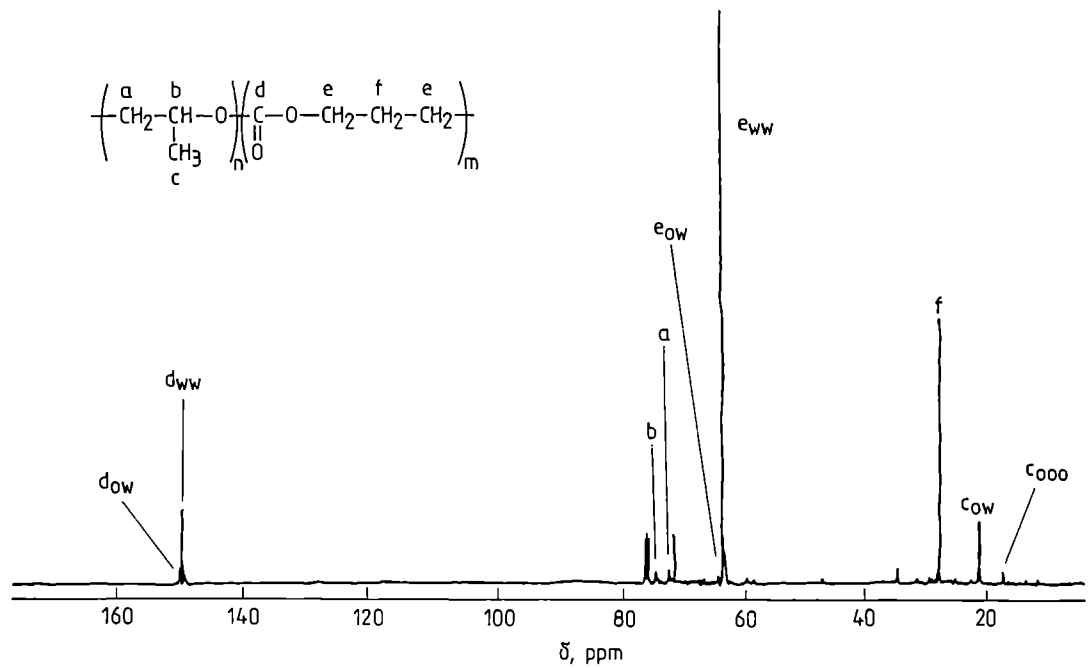
^{a)} X — % molowy jednostek węglanowych -CH₂C(R)₂CH₂OC(O)O- (R = H lub CH₃) obliczony z widm ¹H-NMR na podstawie intensywności sygnałów przy $\delta = 3,94$ ppm dotyczącego -CH₂C(CH₃)₂CH₂OC(O)O- oraz $\delta = 4,19$ ppm dotyczącego -CH₂CH₂CH₂OC(O)O-.

^{b)} T — % molowy jednostek eterowych -CH(CH₃)CH₂O- obliczony z widm ¹H-NMR na podstawie intensywności sygnału przy $\delta = 1,10$ ppm dotyczącego -CH(CH₃)CH₂O-.

^{c)} CW — konwersja sześcioczłonowego cyklicznego węglanu.

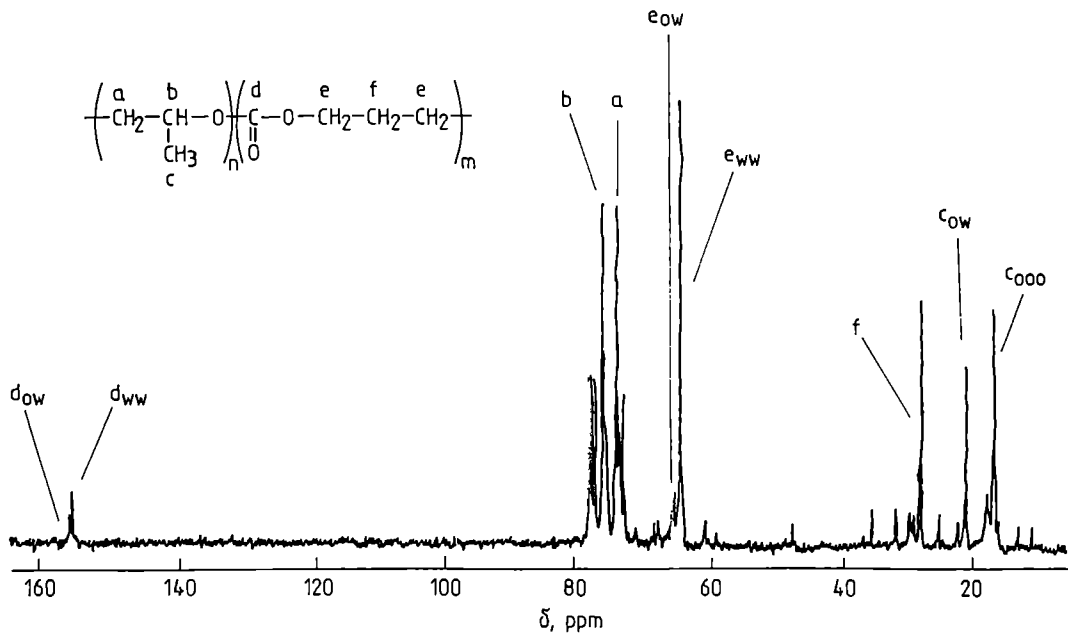
^{d)} TP — konwersja tlenku propylenu.

^{e)} Jako środowisko kopolimeryzacji stosowano 10 cm³ chlorku metylenu, w pozostałych przypadkach — 10 cm³ toluenu.



Rys. 2. Widmo ^{13}C -NMR (w CDCl_3) produktu kopolimeryzacji węglanu trimetyleny z tlenkiem propyleny (tabela 2, Lp. 7) — frakcja nierozpuszczalna w metanolu (dalsze objaśnienia w tekście)

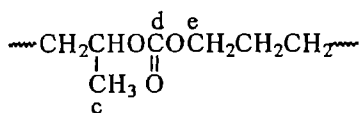
Fig. 2. The ^{13}C NMR spectrum of trimethylene carbonate/propylene oxide copolymer (Table 2, Run No. 7), methanol-insoluble fraction; CDCl_3 as solvent (further explanations in main text)



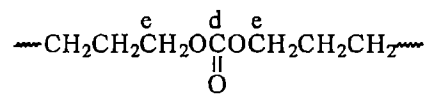
Rys. 3. Widmo ^{13}C -NMR (w CDCl_3) produktu kopolimeryzacji węglanu trimetyleny z tlenkiem propyleny (tabela 2, Lp. 7) — frakcja rozpuszczalna w metanolu (dalsze objaśnienia w tekście)

Fig. 3. The ^{13}C NMR spectrum of trimethylene carbonate/propylene oxide copolymer (Table 2, Run No. 7), methanol-soluble fraction; CDCl_3 as solvent (further explanations in main text)

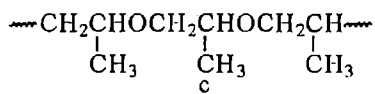
sygnałów różnica w przesunięciach chemicznych w odniesieniu do homotriad oksiranu (ooo) i diad oksiran/węglan (ow) wynosi ok. 4 ppm, a w pozostałych przypadkach są one rzędu dziesiątych części ppm:



diada oksiran/węglan (ow), $\delta \text{C}^{\text{c}} = 21,4 \text{ ppm}$, $\delta \text{C}^{\text{d}} = 155,0 \text{ ppm}$, $\delta \text{C}^{\text{e}} = 64,8 \text{ ppm}$



diada węglan/węglan (ww), $\delta \text{C}^{\text{d}} = 154,8 \text{ ppm}$, $\delta \text{C}^{\text{e}} = 64,2 \text{ ppm}$



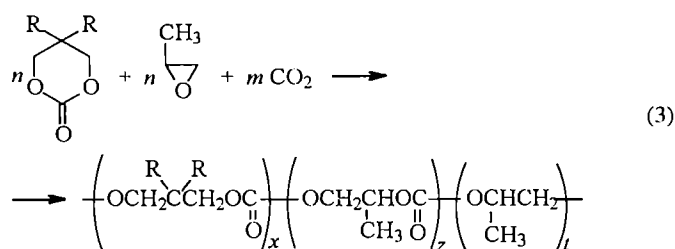
triada oksiran/oksiran/oksiran (ooo), $\delta \text{C}^c = 17,4$ ppm

Otrzymane produkty kopolimeryzacji charakteryzowały się liczbowo średnim ciężarem cząsteczkowym w zakresie $\overline{M}_n = 1600-9200$ g/mol oraz polidispersyjnością $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,23-2,25$.

Summaryzna konwersja obu monomerów, w zależności od zastosowanego katalizatora oraz warunków reakcji, wynosiła od 46 do 69% w przypadku kopolimeryzacji WTM z TP oraz od 39 do 64% w przypadku kopolimeryzacji WNP z TP. Konwersja cyklicznych węglanów w tych procesach jest zbliżona do ich konwersji w homopolimeryzacji wobec tych samych układów katalitycznych (por. tabele 1 i 2), co pozwala sądzić, że wbudowanie merów TP do rosnącego łańcucha nie zmniejsza reaktywności centrów aktywnych.

Terpolimeryzacja sześcioczłonowych cyklicznych węglanów z tlenkiem propylenu i dwutlenkiem węgla

Jeżeli reakcje kopolimeryzacji cyklicznych węglanów z tlenkiem propylenu prowadzi się w atmosferze CO_2 pod ciśnieniem 60 atmosfer (6 MPa), to w obecności katalizatorów cynkoorganicznych 3 i 4 oraz metyloaluminoksanu 1 następuje wbudowanie CO_2 do rosnącego łańcucha. Na podstawie analizy widm NMR tych produktów można sądzić, że są one terpolimerami zawierającymi dwa rodzaje merów węglanowych oraz mery TP:



R = H lub CH_3

Skład otrzymanych terpolimerów analizowaliśmy metodą $^1\text{H-NMR}$. W widmach produktów zawierających mery CO_2 pojawia się dodatkowy dublet przy $\delta = 1,43$ ppm w układach z WTM lub przy $\delta = 1,34$ w układach z WNP, charakterystyczny dla protonów grup metyloowych w sekwencjach $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{O}]$; ma on nieco większe przesunięcie chemiczne niż dublet odpowiadający sygnałom tych grup w homosekwencjach oksiranów (1,10—1,22 ppm). Sygnały charakterystyczne dla merów cyklicznych węglanów miały kształt i położenie podobne jak w kopolimerach niezawierających dwutlenku węgla.

Jak widać z tabeli 3, dwutlenek węgla wbudowuje się do rosnącego łańcucha najłatwiej w reakcjach katalizowanych przez produkt reakcji dietylocynku z pirogalem (3), który jest bardzo aktywny także w kopolimery-

zacji CO_2 z tlenkiem propylenu [1]. W niektórych reakcjach z udziałem WNP można otrzymać produkty zawierające ponad 40% merów CO_2 (w jednostkach węglanu propylenu) (Lp. 9), natomiast w terpolimeryzacji z bardziej reaktywnym WTM udział tych merów nie przekracza na ogół 20%.

Porównując dane przedstawione w tabelach 2 i 3 można zauważyć, że w obecności CO_2 uzyskuje się na ogół mniejsze konwersje cyklicznych węglanów niż w ich kopolimeryzacji z TP prowadzonej w podobnych warunkach.

Równocześnie w wielu reakcjach katalizowanych przez katalizatory glino- i cynkoorganiczne (1, 2, 3, 4) obserwuje się wzrost konwersji tlenku propylenu, który w łańcuchu może występować w postaci meru węglanu propylenu lub tlenku propylenu. Oznacza to, że dwutlenek węgla konkuruje z cyklicznymi węglanami w reakcji addycji do centrów aktywnych. Centra aktywne zakończone merem CO_2 reagują prawdopodobnie tylko z tlenkiem propylenu, przy czym dalsze reakcje mogą doprowadzić bądź do zachowania meru dwutlenku węgla (powstania meru węglanu propylenu) bądź do jego eliminacji z utworzeniem wiązań eterowych. Ogólny schemat takich reakcji przedstawimy w dalszej części artykułu.

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy produktów terpolimeryzacji wynosi $(1,5-3,5) \cdot 10^3$ g/mol, a polidispersyjności $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ mieści się w przedziale 1,4—4,1. W żadnym z układów nie zaobserwowaliśmy powstawiania wielocząsteczkowych kopolimerów tlenku propylenu i dwutlenku węgla. Takie kopolimery otrzymywane wobec badanych w niniejszej pracy katalizatorów cynkoorganicznych mają liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe rzędu kilkudziesięciu tysięcy g/mol [1]. Można więc sądzić, że mamy tu do czynienia z rzeczywistym procesem terpolimeryzacji, a nie z dwoma równoległymi procesami kopolimeryzacji TP — na jednych centrach aktywnych z cyklicznym węglanem a na innych z CO_2 .

Kopolimeryzacja cyklicznych sześcioczłonowych węglanów z węglanem propylenu

Tabela 4 zawiera wyniki prób kopolimeryzacji WTM lub WNP z pięcioczłonowym cyklicznym węglanem — węglanem propylenu (WP) wobec omawianych wcześniej układów katalitycznych. Wstępne próby wykazały, że w temp. 60°C pięcioczłonowy węglan nie wbudowuje się do rosnącego łańcucha (Lp. 5). W temp. 80—100°C w obecności metyloaluminoksanu (1) oraz katalizatorów cynkoorganicznych (3, 4) w warunkach równomolowej ilości węglanów pięcio- i sześcioczłonowych w wyjściowej mieszance monomerów po długim czasie reakcji (48—168 h) można uzyskać produkty zawierające 7—23% mol. merów WP. W produktach tych występuje również niewielka zawartość merów tlenku propylenu (do 5% mol.) powstających w wyniku dekarboksylacji merów WP. Analiza widm NMR otrzymanych

Tabela 3. Terpolimeryzacja węglanu trimetylenu (WTM) lub węglanu neopentylu (WNP) z tlenkiem propylenu (TP) i dwutlenkiem węgla^{a)}
Table 3. Terpolymerization of trimethylene carbonate or neopentyl carbonate with propylene oxide and carbon dioxide

| Lp. | Warunki reakcji | | | Poli(etero-węglan alkilenu) | | | | | |
|-----|-----------------|------------------------|---------|-----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---|---|
| | kat. | monomery | czas, h | wyd., % | \bar{M}_n , g/mol | \bar{M}_w , g/mol | \bar{M}_w/\bar{M}_n | X ^{a)} , Z ^{b)} i T ^{a)} % mol. | CW ^{b)} i TP ^{a)} % mas. |
| 1. | 1 | WTM/TP/CO ₂ | 24 | 48 | 3200 | 6700 | 2,10 | 82; 10; 8 | 82; 13 |
| 2. | 1 | WTM/TP/CO ₂ | 48 | 54 | 3000 | 7000 | 2,33 | 76; 10; 14 | 92; 23 |
| 3. | 1 | WNP/TP/CO ₂ | 24 | 41 | 1700 | 2400 | 1,40 | 65; 14; 21 | 60; 26 |
| 4. | 1 | WNP/TP/CO ₂ | 48 | 52 | 3500 | 11 900 | 3,40 | 60; 15; 24 | 73; 38 |
| 5. | 2 | WTM/TP/CO ₂ | 20 | 45 | 7800 | 10 800 | 1,38 | 79; —; 21 | 72; 19 |
| 6. | 2 | WNP/TP/CO ₂ | 20 | 34 | 8100 | 11 300 | 1,40 | 74; —; 26 | 53; 18 |
| 7. | 3 | WTM/TP/CO ₂ | 24 | 51 | 1500 | 3300 | 2,20 | 60; 13; 27 | 75; 42 |
| 8. | 3 | WTM/TP/CO ₂ | 48 | 61 | 2100 | 4500 | 2,14 | 53; 19; 28 | 83; 59 |
| 9. | 3 | WNP/TP/CO ₂ | 24 | 42 | 1900 | 7700 | 4,05 | 52; 43; 5 | 55; 28 |
| 10. | 3 | WNP/TP/CO ₂ | 48 | 53 | 3300 | 13 500 | 4,09 | 50; 22; 28 | 67; 52 |
| 11. | 4 | WTM/TP/CO ₂ | 48 | 22 | 2700 | 4100 | 1,52 | 74; 8; 18 | 37; 11 |
| 12. | 4 | WNP/TP/CO ₂ | 48 | 18 | 1800 | 2900 | 2,17 | 84; 6; 10 | 29; 5 |
| 13. | 5 | WTM/TP/CO ₂ | 48 | 20 | 1600 | 3800 | 2,38 | 88; —; 12 | 37; 5 |
| 14. | 5 | WNP/TP/CO ₂ | 48 | 17 | 5900 | 8300 | 1,41 | 86; —; 14 | 36; 7 |

a) X, T, CW i TP — jak w tabeli 2.

b) Z — % molowy jednostek węglanowych -CH(CH₃)CH₂OC(O)O- obliczony z widm ¹H-NMR na podstawie intensywności sygnału przy δ = 4,93 ppm dotyczącego -CH(CH₃)CH₂OC(O)O-.

Tabela 4. Kopolimeryzacja węglanu trimetylenu (WTM) lub węglanu neopentylu (WNP) z węglanem propylenu (WP)^{a)}
Table 4. Copolymerization of trimethylene carbonate or neopentyl carbonate with propylene carbonate

| Lp. | Warunki reakcji | | | Poli(etero-węglan alkilenu) | | | | | |
|-----|-----------------|----------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| | kat. | monomery | czas, h | wyd., % | \bar{M}_n ^{b)} , g/mol | \bar{M}_w ^{b)} , g/mol | \bar{M}_w/\bar{M}_n ^{b)} | X ^{b)} , Y ^{c)} , Z ^{d)} i T ^{b)} , % mol. | CW ^{b)} i WP ^{e)} % mas. |
| 1. | 1 | WTM/WP ^{d)} | 96 | 69 | — | — | — | 92; 8; —; — | —; — |
| 2. | 1 | WTM/WP | 96 | 18 | 1900 | 2400 | 1,26 | 80; 10; 8; 2 | 34; 4 |
| 3. | 1 | WTM/WP | 168 | 31 | 2400 | 5700 | 2,38 | 68; 13; 15; 4 | 54; 13 |
| 4. | 1 | WTM/WP ^{e)} | 48 | 34 | 2700 | 3600 | 1,33 | 78; 12; 6; 4 | 66; 7 |
| 5. | 1 | WNP/WP ^{d)} | 96 | 54 | — | — | — | 98; 2; —; — | —; — |
| 6. | 1 | WNP/WP | 96 | 16 | 2200 | 4100 | 1,87 | 82; 11; 6; 1 | 28; 2 |
| 7. | 1 | WNP/WP | 168 | 25 | 2600 | 5100 | 1,96 | 72; 12; 12; 4 | 41; 8 |
| 8. | 1 | WNP/WP ^{e)} | 48 | 22 | 3200 | 4600 | 1,44 | 79; 8; 8; 5 | 37; 5 |
| 9. | 2 | WTM/WP | 168 | 66 | 4200 | 6100 | 1,45 | 72; 18; —; — | —; — |
| 10. | 2 | WNP/WP | 168 | 65 | 6500 | 9700 | 1,49 | 94; 6; —; — | —; — |
| 11. | 3 | WTM/WP | 24 | 20 | 1500 | 2900 | 1,93 | 100; —; —; — | —; — |
| 12. | 3 | WTM/WP | 48 | 25 | 1300 | 2400 | 1,85 | 85; 8; 7; 0 | 48; 4 |
| 13. | 3 | WTM/WP | 168 | 49 | 1100 | 2300 | 2,09 | 63; 10; 23; 4 | 76; 28 |
| 14. | 3 | WNP/WP | 24 | 21 | 5600 | 6300 | 1,13 | 86; 6; 7; 1 | 36; 3 |
| 15. | 3 | WNP/WP | 48 | 27 | 2900 | 4000 | 1,38 | 78; 9; 10; 3 | 45; 7 |
| 16. | 3 | WNP/WP | 168 | 31 | 2600 | 3400 | 1,30 | 65; 11; 19; 5 | 47; 15 |
| 17. | 4 | WTM/WP | 168 | 23 | 1400 | 2200 | 1,57 | 77; 9; 11; 3 | 42; 10 |
| 18. | 4 | WNP/WP | 168 | 28 | 1800 | 2500 | 1,39 | 79; 8; 10; 3 | 46; 7 |
| 19. | 5 | WTM/WP | 48 | 68 | 1400 | 2000 | 1,43 | 96; 4; —; — | —; — |
| 20. | 5 | WNP/WP | 48 | 60 | 2300 | 4200 | 1,83 | 98; 2; —; — | —; — |

a) Warunki reakcji: WTM — 2,55 g (25 mmoli), WNP — 3,25 g (25 mmoli), WP — 2,55 g (25 mmoli); temperatura 80°C; środowisko: toluen (10 cm³); katalizator: 2 mmole w 8 cm³ 1,4-dioksanu.

b) X, T i CW — jak w tabeli 2.

c) Y — % molowy jednostek eterowych -CH₂C(R)₂CH₂O- (R = H lub CH₃) obliczony z widm ¹H-NMR na podstawie intensywności sygnałów przy δ = 3,74 ppm dotyczącego -CH₂C(CH₃)₂CH₂O- oraz δ = 1,85 ppm dotyczącego -CH₂CH₂CH₂O-.

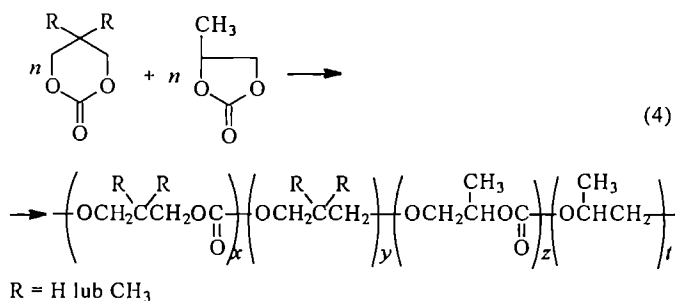
d) Z — jak w tabeli 3.

e) WP — konwersja węglanu propylenu.

f) Temperatura reakcji 60°C.

g) Temperatura reakcji 100°C.

produktów wskazuje, że w tych warunkach następuje także częściowa dekarboksylacja merów WTM i WNP. Tak więc powstający kopolimer zawiera następujące jednostki:



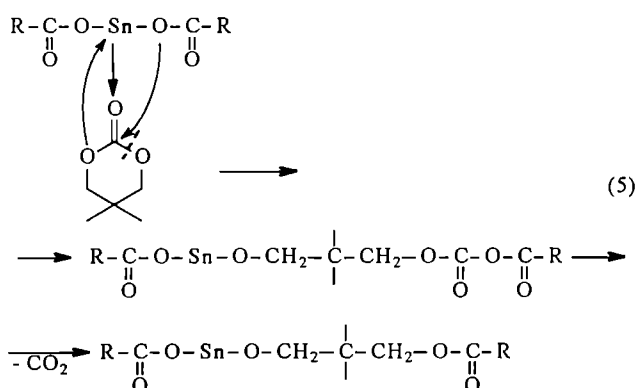
Sumaryczna zawartość merów węglanowych w tych kopolimerach wynosi 83–93% mol. We wszystkich układach konwersja węglanu sześcioczłonowego (34–76%) jest znacznie większa niż konwersja pięcioczłonowego węglanu propylenu (0–28%). Otwarcie pierścienia tego ostatniego przebiega więc w tych warunkach trudno, ale warto dodać, że prowadząc analogiczne reakcje w obecności inicjatorów kationowych i anionowych (takich jak kwas trifluorooctowy, BF₃ · OEt₂ albo *n*-butylolit) otrzymaliśmy wyłącznie homopolimery węglanów sześcioczłonowych.

Kopolimery cyklicznych węglanów sześcioczłonowych z WP mają charakter oligomerów o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym $\bar{M}_n = 1100$ – 2700 g/mol w przypadku kopolimeru WTM/WP oraz $\bar{M}_n = 1800$ – 5600 g/mol w przypadku kopolimeru WNP/WP. Polidispersyjność tych produktów jest stosunkowo niewielka i mieści się w przedziale 1,13–2,38.

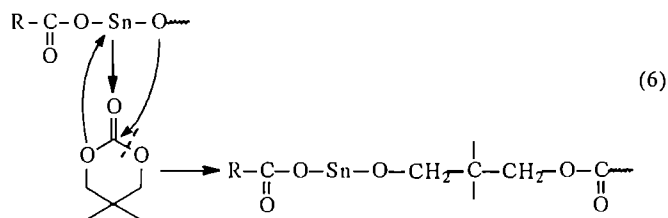
DYSKUSJA

Mechanizm polimeryzacji sześcioczłonowych cyklicznych węglanów w obecności 2-etyloheksanianu cyny(II) (5) był badany przez zespół Kricheldorf [16]. Zdaniem tych autorów, w nieobecności koinicjatorów reakcje inicjacji i propagacji będą zgodnie z następującymi równaniami:

Inicjacja

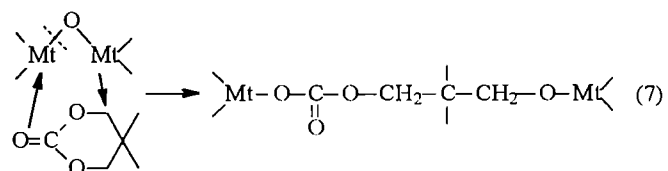


Propagacja

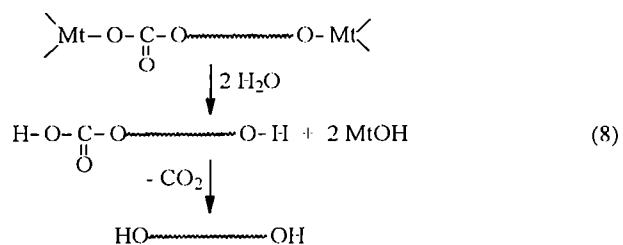


Zgodnie z tym schematem, inicjacja polega na addycji karboksylanowego anionu katalizatora do grupy karbonylowej monomeru z utworzeniem mieszanego bezwodnika, który stabilizuje się w wyniku eliminacji dwutlenku węgla. Reakcje te prowadzą do pochodnej cyny(II) zawierającej wiązanie alkoholowe, które staje się centrum aktywnym w reakcjach propagacji. Alkoholowa struktura centrum aktywnego jest proponowana również w innych koordynacyjnych procesach polimeryzacji cyklicznych węglanów.

Struktura katalizatorów powstających w reakcjach związków alkiloglinowych lub alkilocynkowych z wodą, pirogalem albo innymi związkami wielowodorotlenowymi nie jest dokładnie poznana. Stanowią one silnie zasocjowane układy, w których atomy metalu (Mt) są połączone tlenowymi wiązaniami mostkowymi. Jest bardzo prawdopodobne, że rozpad tych połączeń mostkowych pod wpływem cyklicznego węglanu prowadzi do powstania centrów alkoholowych i węglanowych:



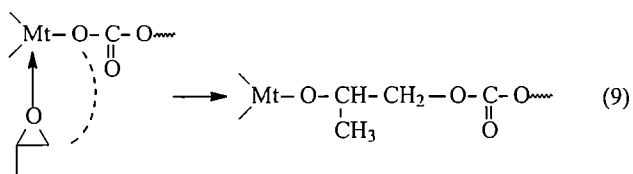
Wzrost łańcucha na centrach alkoholowych powoduje powstanie łańcuchów zakończonych wiązaniami metal-tlen, które po hydrolizie i dekarboksylacji nietrwałego półestru kwasu węglowego przekształcają się w makrodiole:



Udział centrów węglanowych na etapie propagacji cyklicznych węglanów jest raczej mało prawdopodobny ze względu na ich znacznie słabsze właściwości nukleofilowe niż centrów alkoholowych.

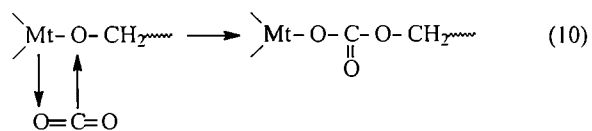
Wiadomo jednak, że centra węglanowe reagują z tlenkami olefin w reakcjach przemiennej kopolimeryzacji

tlenków olefin z dwutlenkiem węgla [1]:

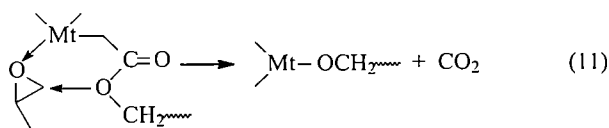


Można więc oczekiwać, że analogiczna reakcja będzie także w trakcie kopolimeryzacji cyklicznego węglanu z tlenkiem propylenu i prowadzi do transformacji wiązania węglanowego w centrum alkoholowe. W addycji do centrów alkoholowych TP jest wyraźnie mniej aktywny od WTM i WNP, na co wskazują składy otrzymywanych kopolimerów (tabela 2). Przyczyną tego są prawdopodobnie silniejsze właściwości kompleksujące grup karbonylowych w cyklicznych węglanach niż atomu tlenu w oksiranie, dzięki czemu węglany łatwiej tworzą kompleks z centrami alkoholowymi. Natomiast w addycji do centrów węglanowych bardziej istotne są prawdopodobnie względy steryczne i naprężenia pierścienia heterocyklicznego, które uprzywilejowują addycję oksiranu.

Jak stwierdziliśmy, prawdopodobieństwo wbudowania tlenu propylenu do rosnącego łańcucha znacznie wzrasta, gdy w układzie dodatkowo jest obecny dwutlenek węgla, który konkuruje z cyklicznymi węglanami w reakcji addycji do centrów alkoholowych i przekształca je w centra węglanowe:



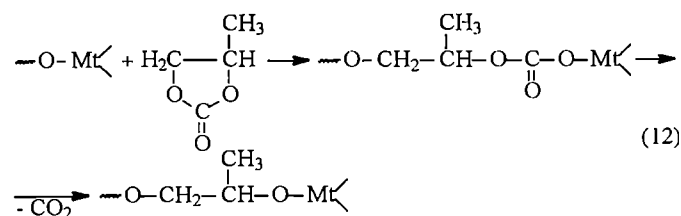
Addycja poprzez czterocentrowy kompleks aktywny [jak w równaniu (9)] prowadzi do powstania meru węglanu propylenu. Obserwowany przez nas korzystny wpływ CO_2 na tworzenie homosekwencji tlenu propylenu można wytłumaczyć powstawaniem sześciocentrowego kompleksu aktywnego i jego rozpadem z eliminacją CO_2 :



Udział obu reakcji, tj. (9) i (11), zależy w istotny sposób od rodzaju użytego katalizatora. Jak widać z tabeli 3, udział propagacji bez eliminacji dwutlenku węgla wg równania (9) jest największy w przypadku użycia jako katalizatorów produktów reakcji pirogalolu i dietylocynku (katalizator 3), które są też bardzo aktywne w przemiennej kopolimeryzacji tlenu propylenu z dwutlenkiem węgla [1].

Niektóre z badanych katalizatorów aktywują również węglan propylenu w reakcjach addycji do centrów nukleofilowych. Reakcja taka wymaga temperatury ok.

80°C i towarzyszy jej eliminacja dwutlenku węgla. Można to wytłumaczyć tworzeniem centrów węglanowych w wyniku reakcji węglanu propylenu z alkoholowym centrum aktywnym.



Taki przebieg reakcji jest postulowany w reakcjach homopolimeryzacji węglanu propylenu prowadzonych wobec alkoholów metali w temperaturze przekraczającej 150°C [6]. Przypuszczamy, że powstawanie centrów węglanowych jest też przyczyną zmniejszenia szybkości addycji węglanów sześciocłonowych do rosnącego łańcucha w obecności węglanu propylenu.

Jednak, jak widać z tabeli 4, jedynie pewna część (15–40%) merów węglanu propylenu ulega dekarboksylacji, co oznacza albo możliwość addycji cyklicznych węglanów do centrów węglanowych w odpowiednio wysokiej temperaturze reakcji albo możliwość ataku końca łańcucha na atom węgla grupy karbonylowej w węglanie propylenu (podobnie jak to ma miejsce w reakcji propagacji węglanów sześciocłonowych) i utworzenia alkoholowego centrum aktywnego. Na obecnym etapie badań nie dysponujemy argumentami pozwalającymi na rozstrzygnięcie tego dylematu.

PODSUMOWANIE

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki wskazują, że sześciocłonowe cykliczne węglany, tj. WTM i WNP, bardzo łatwo ulegają homopolimeryzacji wobec cynkowych, glinowych i cynowych katalizatorów koordynacyjnych. Otrzymane z dużą wydajnością produkty homopolimeryzacji węglanu trimetyleny i węglanu neopentyli (na ogół o strukturze oligomerów) nie zawierają segmentów eterowych. Jeżeli reakcję prowadzi się wobec katalizatorów glikoorganicznych to otrzymane produkty są obustronnie zakończone grupami hydroksylowymi. Stwierdziliśmy również, że sześciocłonowe cykliczne węglany ulegają kopolimeryzacji z tlenkiem propylenu oraz terpolimeryzacji w układzie z tlenkiem propylenu i dwutlenkiem węgla wobec wspomnianych układów katalitycznych. W wyniku kopolimeryzacji i terpolimeryzacji wymienionych monomerów możliwe jest uzyskanie funkcyjnych oligomerów z segmentami węglanowymi, etero-węglanowymi oraz węglanowo-węglanowo-eterowymi, które mogą posłużyć jako składniki elastycznych segmentów w poliuretanach.

Niektóre z badanych katalizatorów umożliwiają wprowadzenie do rosnącego łańcucha niewielkiej ilości merów pięciocłonowych węglanu propylenu, ale reak-

cji tej towarzyszy znaczne zmniejszenie reaktywności centrów aktywnych i nawet po długim czasie reakcji konwersja monomerów jest zbyt mała, aby metoda ta miała szansę praktycznego wykorzystania.

Badania były finansowane w ramach prac statutowych, Grant 504/G/1020/0132.

LITERATURA

1. Kuran W.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 629 i cytowane tam prace.
2. Nomura R., Ninagawa A., Matsuda H.: *J. Org. Chem.* 1980, **45**, 3735.
3. Inoue S., Koinuma H., Tsuruta T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1969, **7**, 287.
4. Kuran W.: „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), tom 9., str. 6623, CRC Press, Boca Raton 1996 i cytowane tam prace.
5. Vogdanis L., Martens B., Uchtman H., Henzel F., Heitz W.: *Makromol. Chem.* 1990, **191**, 465.
6. Kricheldorf H. R., Berl M., Scharnagl N.: *Macromolecules* 1988, **21**, 286.
7. Rokicki G.: *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 259 i cytowane tam prace.
8. Kuran W., Listoś T.: *Makromol. Chem.* 1992, **193**, 945.
9. Kuhling S., Keul H., Höcker H.: *Makromol. Chem.* 1990, **191**, 1611.
10. Kricheldorf H. R., Jenssen J.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1989, **A26**, 631.
11. Albertsson A.-C., Sjoeling M.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1992, **A29**, 43.
12. Weilandt K. D., Keul H., Höcker H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 2539.
13. Kühling S., Keul H., Höcker H.: *Makromol. Chem.* 1992, **193**, 1207.
14. Kricheldorf H. R., Kreiser-Sanders I., Boettcher C.: *Polymer* 1995, **36**, 1253.
15. Kricheldorf H. R., Mahler A.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 821.
16. Kricheldorf H. R., Jenssen J., Kreiser-Sanders I.: *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 2391.
17. Zhu K. J., Hendren R. W., Jensen K., Pitt C. G.: *Macromolecules* 1991, **24**, 1736.
18. Albertsson A.-C., Eklund M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1994, **32**, 265.
19. Weilandt K. D., Keul H., Höcker H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 3851.
20. Wurm B., Keul H., Höcker H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 3489.
21. Cartet H. R., Richter R., Kricheldorf H. R., Hedrick J. L.: *Macromolecules* 1997, **30**, 6074.
22. Chen X. H., McCarthy S. P., Gross R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 547.
23. Vanderberg E. J., Tian D.: *Macromolecules* 1999, **32**, 3613.
24. Soga K., Imamura H., Ikeda S.: *Makromol. Chem.* 1975, **176**, 807.
25. Hovestadt W., Keul H., Höcker H.: *Polymer* 1992, **33**, 1941.
26. Kuran W., Florjańczyk Z., Sobczak M., Listoś T., Dębek C.: *Polymer* 2000, **41**, 8531.

Otrzymano 4 VII 2000 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.