

JACEK LUBCZAK

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
jml@prz.rzeszow.pl

## Polieterole z pierścieniem purynowym

**Streszczenie** — Opracowano nową jednoetapową metodę otrzymywania polieterole z pierścieniem purynowym w reakcji węglanu etylenu (WE) z kwasem moczowym (KM). Zbadano przebieg syntezy oraz wpływ jej warunków na niektóre właściwości fizyczne i termostabilność produktów.

**Słowa kluczowe:** polieterole, synteza, kwas moczowy, węglan etylenu, właściwości.

### POLYETHEROLS WITH PURINE RING

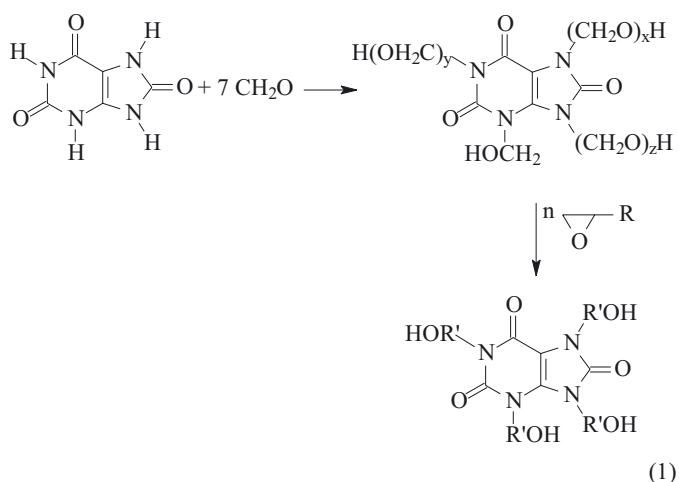
**Summary** — A new one-stage method of preparation of polyetherols with purine ring in the reaction of ethylene carbonate (WE) with uric acid (KM) [equation (3)] has been developed. Use of carbonate, non-flammable and non-toxic (in contrast to oxiranes used up to now), and significantly better thermal stability of polyetherols obtained are advantages of this method. The effects of the synthesis conditions (Table 1) [*i.e.* initial KM:WE molar ratio, type and amount of a catalyst used (KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DABCO) and temperature] on necessary reaction time and selected physical properties of the products were investigated. The properties (surface tension, refraction index, viscosity and density) were presented in the form of equations describing their temperature dependence in the range 20—80 °C (Table 3). Their values at temp. 20 °C are also presented (Table 4). Thermal stability of polyetherols (Fig. 3) was determined using thermal analysis method. The course of the synthesis was investigated using <sup>1</sup>H NMR (Fig. 1) and IR (Fig. 2) methods as well as chromatographic analysis of by-products (Table 2). They are glycols from ethylene to tetraethylene ones.

**Key words:** polyetherols, synthesis, uric acid, ethylene carbonate, properties.

Dotychczasowe metody syntezy polieterole używanych w otrzymywaniu termostabilnych pianek poliuretanowych polegały na reakcjach kwasu izocyjanurowego [1, 2] lub melaminy [3—5] z oksiranami, przede wszystkim z tlenkiem etylenu i tlenkiem propylenu. Reakcje te prowadzono najczęściej w środowisku sulfotlenku dimetylowego (DMSO) lub *N, N*-dimetyloformamidu (DMF).

Zainteresowanie kwasem moczowym (KM) jako potencjalnym surowcem do otrzymywania polieterole wynika z jego budowy. Jest to związek czterofunkcyjny, a obecność w jego strukturze pierścienia purynowego powoduje, że charakteryzuje się on bardzo dużą stabilnością termiczną. Rozkład pierścienia purynowego rozpoczyna się dopiero w temperaturze 400 °C [6], a więc w wyższej niż kwasu izocyjanurowego (360 °C) i melaminy (350 °C) [7], co sugeruje, że otrzymane z niego tworzywa powinny charakteryzować się również większą stabilnością termiczną. Teoretycznie biorąc, najprostszą metodą otrzymywania polieterole z pierścieniem purynowym byłoby przeprowadzenie reakcji KM bezpośrednio z oksiranami. W praktyce jest to jednak niemożliwe, ponieważ KM nie rozpuszcza się nie tylko w oksiranach, ale również w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie [8, 9]. Problem ten rozwiązano wykorzystując bardzo dobrą rozpuszczalność KM w forma-

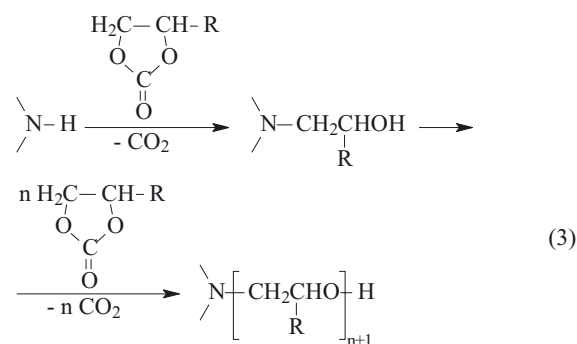
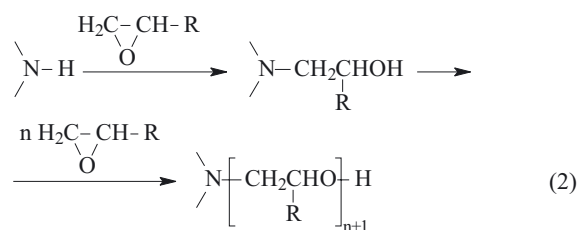
linie. Rozpuszczanie to ma charakter reakcji chemicznej prowadzącej do otrzymania *N*-hydroksymetylowych pochodnych KM [10]. Pochodne takie, otrzymane w warunkach stosunku molowego KM:CH<sub>2</sub>O = 1:>6, po oddestylowaniu wody są półstałymi żywicami dobrze mieszającymi się z oksiranami i reagującymi z nimi łatwo w podwyższonej temperaturze z utworzeniem polieterole z pierścieniem purynowym [11, 12]:



gdzie:  $x + y + z = 6$ ;  $R = -H, -CH_3$ ;  $R'$  — grupa oksyalkilenowa.

Uzyskane w ten sposób polieterole posłużyły jako jeden ze składników do otrzymywania termostabilnych pianek poliuretanowych [13]. Wadą opracowanej metody syntezy była jej dwuetapowość. Ponadto po pierwszym etapie syntezy zachodziła konieczność oddestylowania wody, a proces hydroksyalkilowania należało prowadzić w reaktorach ciśnieniowych, ze względu na niską temperaturę wrzenia użytych do reakcji oksiranów (tlenek etylenu 24 °C, tlenek propylenu 36 °C), ich toksyczność i wybuchowość w mieszaninie z powietrzem. Przedstawione trudności skłaniały do poszukiwania nowych, prostszych i bezpieczniejszych metod syntezy polieteroli zawierających termoodporny pierścień purynowy.

Wydawało się, że takie możliwości stwarza zastosowanie węglanów alkilenowych (np. węglanu etylenu lub/i węglanu propylenu) zamiast dotychczas używanych oksiranów; reakcje grup imidowych z oksiranami bądź z węglanami alkilenowymi prowadzą bowiem do produktów o takiej samej strukturze [14]:



Produktem ubocznym powstającym w reakcjach z węglanami alkilenowymi jest dwutlenek węgla. Niepalność i nietoksyczność wspomnianych węglanów pozwala na uniknięcie dotychczasowych niedogodności związanych z użyciem oksiranów. Ponadto, węglan zarówno etylenu, jak i propylenu mają wysoką temperaturę wrzenia, co eliminuje konieczność stosowania reaktorów ciśnieniowych.

W prezentowanej pracy przedstawiono nową metodę otrzymywania polieteroli z pierścieniem purynowym w bezpośrednich reakcjach jednego z węglanów alkilenowych — węglanu etylenu (WE) — z kwasem moczym (KM).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Kwas moczowy, cz. (Avocado, Niemcy);
- węglan etylenu, cz. (Fluka, Szwajcaria);
- wodorotlenek potasu, cz. (POCh S.A. Gliwice);
- węglan potasu, cz. (POCh S.A. Gliwice);
- 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, cz. (DABCO, Avocado, Niemcy);
- wodorotlenek tetrabutylamoniowy, cz. (WTBA, Fluka, Szwajcaria);
- glikol etylenowy, cz. (Aldrich, Anglia);
- glikol dietylenowy, cz. (Aldrich, Anglia);
- glikol trietylenowy, cz. (Aldrich, Anglia);
- glikol tetraetylenowy, cz. (Aldrich, Anglia).

### Synteza polieteroli

Do kolby trójszyjnej pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr, wprowadzano 16,8 g (0,1 mola) KM, 105,6 g (1,2 mola) WE (wyjściowy stosunek molowy reagentów wynosił 1:12) i 0,2 g wodorotlenku potasu jako katalizatora. Zawartość mieszano, ogrzewano do temperatury 180—190 °C i utrzymywano w tym stanie do całkowitego przereagowania substratów. Koniec reakcji określano na podstawie oznaczeń zawartości nieprzereagowanego WE i bilansu masowego.

Oprócz reakcji w wyżej opisanych warunkach prowadzono również syntezy polieteroli w temp. 160 °C lub 178 °C, stosując wyjściowe stosunki KM:WE = 1:8 albo 1:16 oraz używając jako katalizatorów KOH (0,4 g), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,2—0,4 g), DABCO (0,2—0,8 g) bądź 55-proc. wodnego roztworu układu WTBA + KOH (2,0 + 0,2 g).

### Badanie przebiegu syntezy

Przebieg reakcji analizowano wstępnie metodą oznaczania ubytku masy mieszaniny reakcyjnej, spowodowanego wydzielaniem się dwutlenku węgla. Dokładnie przebieg ten określano oznaczając nieprzereagowany WE metodą z wykorzystaniem wodorotlenku baru [15].

W polieterolach oznaczano liczbę hydroksylową według Glinki i Majewskiej [16].

Widma <sup>1</sup>H NMR węglanu etylenu i polieteroli rejestrowano za pomocą spektrometru BS586A o częstotliwości roboczej 80 MHz (prod. Tesla, Czechosłowacja). Jako rozpuszczalnik stosowano d<sub>6</sub>-DMSO, a jako wzorzec wewnętrzny heksametylodisiloksan.

Widmo IR polieteroli rejestrowano stosując próbki w postaci błony kapilarnej, a do rejestracji widm KM wykorzystywano próbki w postaci pastylki z KBr; posługiwano się przy tym spektrometrem „PARAGON 1000 FT IR”, prod. Perkin Elmer.

Produkty uboczne powstające podczas reakcji KM z WE analizowano metodą chromatografii gazowej

(chromatograf gazowy typu 5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, prod. Hewlett Packard). Analizę prowadzono stosując kolumnę kapilarną HP-FFAP długości 10 m, średnicy 0,53 mm (grubość błony wynosiła 0,5 µm, a profil temperatury był następujący: 50—220 °C (220 deg/min), 6 min w temp. 220 °C, temperatura dozownika i detektora 220 °C. Pozostałe warunki to objętościowa szybkość gazu nośnego (He) 18,3 cm<sup>3</sup>/m i objętość próbki 0,2 µdm<sup>3</sup>. Szczegółowy tok postępowania dotyczącego sposobu obliczania zawartości produktów ubocznych podano w pracy [17].

### Badanie właściwości polieteroli

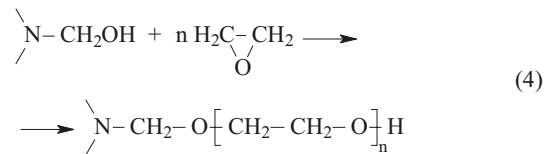
Termiczną stabilność polieteroli oceniano metodą różnicowej analizy termicznej za pomocą derywatografu typu Paulik-Paulik-Erdey, MOM, Budapeszt, w tyglu ceramicznym w następujących warunkach rejestracji krzywych DTA, DTG i TG: masa próbki 100 mg, zakres temperatury 20—1000 °C, czas rejestracji 100 min, wzmocnienie DTA 1/10, wzmocnienie DTG 1/10, atmosfera powietrza.

Określano również lepkość ( $\eta$ ) w wiskozymetrze Höpplera (typ BHZ, prod. Prüfgeräte-Werk, Medingen, Niemcy), gęstość ( $d$ ) metodą piknometryczną, napięcie powierzchniowe ( $\tau$ ) metodą odrywania pierścienia i współczynnik załamania światła ( $n$ ) refraktometrem Abbego. Właściwości te zbadano w przedziale temperatury 20—80 °C.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W reakcjach kwasu moczowego z dużym nadmiarem węglanu etylenu powstawały polieterole o strukturze

podobnej do struktury produktów otrzymywanych w reakcjach hydroksymetylowych pochodnych tego kwasu z oksiranami [11]. Reakcje tworzenia polieteroli z hydroksymetylowych pochodnych KM i oksiranów przedstawia równanie (4) na przykładzie fragmentu struktury tej pochodnej:



W produktach reakcji KM z WE nie występują jednak ugrupowania oksymetylenowe -CH<sub>2</sub>O- pochodzące z przyłączenia cząsteczek formaldehydu do cząsteczki KM, które to ugrupowania mogą pogarszać stabilność termiczną takich polieteroli.

Wpływ rodzaju katalizatora i temperatury na przebieg reakcji oraz właściwości polieteroli badano w układzie, w którym wyjściowy stosunek molowy KM:WE wynosił 1:12. Początkowo, jak to wynika z części doświadczałnej, badania prowadzono w temp. 178—187 °C w obecności wodorotlenku potasu użytego w ilości 2,0 lub 4,0 g/mol KM (tabela 1, syntezy 1, 2) — katalizatora powszechnie stosowanego w reakcjach z węglanami alkilenowymi [18, 19]. Otrzymywane produkty charakteryzowały się dużą lepkością i ciemnobrunatnym zabarwieniem, spowodowanym degradacją termiczną zachodzącą w tych warunkach. W kolejnych próbach zastosowano DABCO jako katalizator (tabela 1, syntezy 3-6). Wcześniej okazał się on skutecznym katalizatorem reakcji melaminy z węglanami alkilenowymi [14]. Zastosowanie 2,0 g DABCO/mol KM spowodowało przedłużenie czasu reakcji w porównaniu z czasem

**Tabela 1.** Warunki syntezy polieteroli z kwasu moczowego i węglanu etylenu oraz charakterystyka produktów  
**Table 1.** Conditions of the syntheses of polyetherols from uric acid and ethylene carbonate and products' characteristics

Nr syntezy	Warunki syntezy						Liczba moli WE ulegająca rozkładowi <sup>*)</sup>	Charakterystyka polieteroli		
	wyjściowy stos. mol. KM:WE	katalizator	ilość katalizatora g/mol KM	temperatura °C	czas roztworzenia KM, h <sup>*)</sup>	czas reakcji h		zawartość grup oksyalkilenowych w molach/mol polieterolu	liczba hydroksylowa	
									obliczona	oznaczona
1	1:12	KOH	2,0	180—187	2,4	11,4	0,1	11,9	324	345
2	1:12	KOH	4,0	178	5,5	14,3	0,5	11,5	333	357
3	1:12	DABCO	2,0	180—185	3,5	24,5	1,0	11,0	—	—
4	1:12	DABCO	4,0	178	0,2	14,2	0,5	11,5	323	380
5	1:12	DABCO	8,0	178	0,1	8,1	0,6	11,4	—	—
6	1:12	DABCO	8,0	160	1,1	30,6	0,5	11,5	—	—
7	1:12	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,0	178	4,0	13,4	0,4	11,6	—	—
8	1:12	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0	178	3,5	15,0	0,7	11,3	—	—
9	1:12	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0	160	2,0	42,5	—	—	—	—
10	1:8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0	178	4,0	10,5	0,7	7,3	458	482
11	1:16	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0	178	3,2	25,1	0,1	15,9	264	278
12	1:16	WTBA+KOH	20+2	178	0,35	14,0	—	16,0	264	280

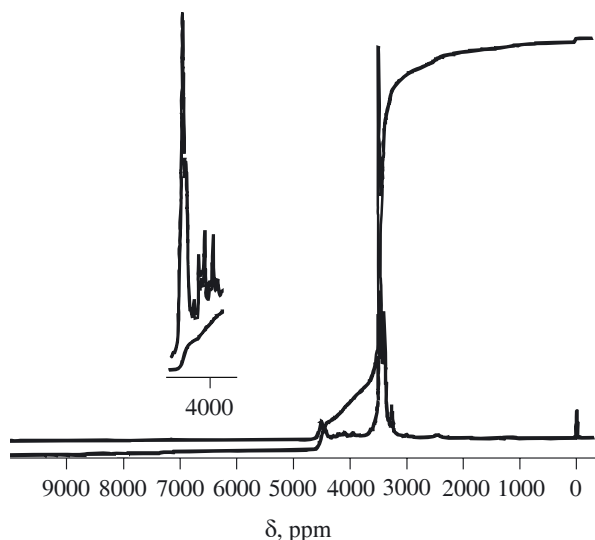
<sup>\*)</sup> Czas roztworzenia to czas upływający do chwili zaniku heterogeniczności układu.

<sup>\*\*)</sup> W przeliczeniu na 1 mol przereagowanego KM i 1,2 mola wyjściowego WE.

reakcji, w której użyto takiej samej ilości wodorotlenku potasu (tabela 1, por. syntezy 1 i 3). Wyraźne skrócenie czasu reakcji spowodowało dodanie do układu aż 8,0 g DABCO/mol KM i prowadzenie jej w temp. 178 °C. Dodatek katalizatora był jednak niewspółmiernie duży w stosunku do uzyskanego krótszego czasu reakcji, dlatego też dalsze syntezy polieteroli prowadzono stosując typowy katalizator tych reakcji — węglan potasu (tabela 1, syntezy 7-11). Najkrótszy czas reakcji z udziałem tego katalizatora osiągnięto przy użyciu 2,0 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/mol KM w temp. 178 °C (tabela 1, synt. 7).

Kierując się dostępnością na rynku i ceną, do dalszych syntez zastosowano węglan potasu jako katalizator, mimo że podobne rezultaty osiągnano w obecności DABCO (4,0 g/mol KM; tabela 1, synt. 4). Przeprowadzono więc syntezy polieteroli w warunkach wyjściowego stosunku molowego KM:WE = 1:8 i 1:16, w obecności K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jako katalizatora, a także, zachowując stosunek molowy KM:WE = 1:16, wobec układu katalitycznego WTBA + KOH. WTBA był używany jako efektywny katalizator w reakcjach kwasu izocyjanurowego z węglanem propylenu [20]. Stwierdzono, że ten układ katalityczny skraca czas reakcji do 14 h (tabela 1, synt. 12) i jednocześnie powoduje zmniejszenie lepkości oraz gęstości otrzymanych produktów.

Z analizy danych zawartych w tabeli 1 wynika, że podczas reakcji KM z WE część węgla ulega rozkładowi. Rozkład ten przebiega z wydzieleniem dwutlenku węgla i łatwo lotnego tlenku etylenu, opuszczających środowisko reakcji. Obliczenia dotyczące liczby moli WE ulegającej rozkładowi są poprawne pod warunkiem, że w otrzymanych produktach nie występuje



Rys. 1. Widmo <sup>1</sup>H NMR produktu reakcji 1 mola kwasu moczowego z 12 molami węgla etylenu (katalizator K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 g/mol KM; temp. = 178 °C; tabela 1, próbka 8)

Fig. 1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the product of reaction of 1 mole of uric acid with 12 moles of ethylene carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst, KM 4 g/mol, T = 178 °C, sample No. 8 in Table 1)

nieprzereagowany WE. Stwierdzono to analizując widma <sup>1</sup>H NMR próbek polieteroli pobieranych kolejno w trakcie danej syntezy. W widmach tych nie występuje sygnał przy 4,45 ppm pochodzący od protonów grup metylenowych WE, pojawiający się natomiast sygnał o przesunięciu chemicznym 4,6 ppm pochodzi od protonów grup hydroksylowych, o czym świadczy jego zanikanie po dodaniu do układu D<sub>2</sub>O. O przebiegu reakcji KM z WE świadczy pojawianie się w widmach produktów sygnałów w zakresie 3,8—4,3 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) i 3,1—3,9 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-). Rysunek 1 przedstawia przykład widma <sup>1</sup>H NMR polieteroli.

Analiza widma IR wskazuje, że KM uczestniczy w reakcjach z WE w postaci ketonowej (pasma przy 1676 cm<sup>-1</sup> pochodzące od grupy C=O). Na widmach IR kolejnych produktów obserwuje się pasma pochodzące od drgań walencyjnych i deformacyjnych grup -OH alkoholi I-rzędowych, odpowiednio przy ok. 3500 cm<sup>-1</sup> oraz przy 1350 cm<sup>-1</sup> i 1060 cm<sup>-1</sup>, a także pasmo pochodzące od asymetrycznych drgań walencyjnych ugrupowań -C-O-C- przy 1100 cm<sup>-1</sup>, którego natężenie sukcesywnie rośnie w widmach kolejnych produktów w miarę postępu reakcji. O zachowaniu pierścienia kwasu purynowego w strukturze produktów świadczy obecność w widmach IR pasma drgań walencyjnych grupy karbonylowej i pasma drgań walencyjnych wiązań C=C (1620 cm<sup>-1</sup>). Rysunek 2 stanowi przykład jednego z omawianych widm IR.

T a b e l a 2. Wyniki analizy chromatograficznej produktów ubocznych powstających podczas reakcji kwasu moczowego z węglanem etylenu

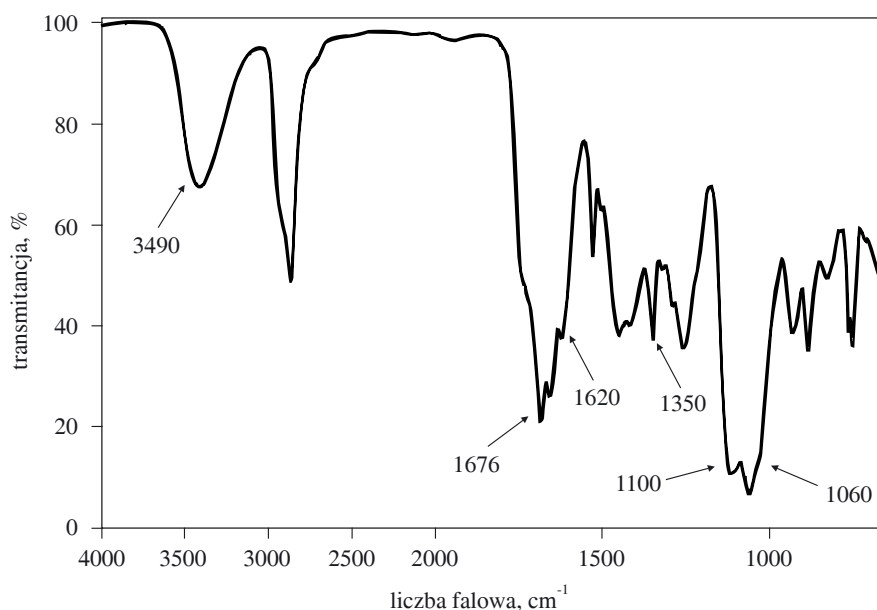
T a b l e 2. Results of chromatographic analyses of by-products formed during the reaction of uric acid with ethylene carbonate

Nr syntezy wg tabeli 1	Liczba moli WE/mol KM		Zawartość produktów ubocznych <sup>a)</sup> , % mas.					Zawartość polieterolu % mas.
	wyjściowa	ulegająca reakcji	GE	GDE	GTE	GTeE	Σ %	
10	8	7,3	0,67	5,67	7,38	4,00	17,72	82,28
7	12	11,6	0,20	2,46	6,88	7,22	16,76	83,24
11	16	15,9	0,00	1,59	6,77	9,24	17,60	82,40
12	16	16,0	0,00	1,96	6,62	8,20	16,78	83,22

<sup>a)</sup> GE — glikol etylenowy, GDE — glikol dietylenowy, GTE — glikol trietylenowy, GTeE — glikol tetraetylenowy.

Polieterole analizowano też metodą chromatografii gazowej w celu oszacowania zawartości produktów ubocznych powstających w reakcjach zachodzących między WE i niewielką ilością obecnej w nim zwykle wody. Są nimi glikol etylenowy (GE) i produkty jego reakcji następczych z WE. Stwierdzono, że udział glikoli nie jest duży (tabela 2). W produkcie otrzymanym w warunkach wyjściowego stosunku molowego KM:WE = 1:8 (synteza 10) zawartość procentowa GE jest niewielka w porówna-





Rys. 2. Widmo IR polieterolu z rys. 1 (tabela 1, próbka 8)

Fig. 2. IR spectrum of polyetherol as in Fig. 1 (Table 1, sample No. 8)

niu z ilością produktów następczych. W miarę zwiększania wyjściowej liczby moli WE zawartość GE w produktach jeszcze maleje. Wynika to z coraz większych możliwości reakcji GE z wciąż nieprzereagowanym węglanem z utworzeniem produktów następczych.

Stabilność termiczną polieteroli oceniano metodą analizy termicznej. Na krzywej DTA polieterolu (wyjściowy stosunek molowy KM:WE = 1:12) obserwuje się niewielki pik endotermiczny „rozpoczynający się” w temp. 220 °C, pochodzący z odparowywania GE i jego oksyetylenowych homologów (rys. 3). Z przebiegu krzywej TG wynika, że ubytek masy w tej temperaturze wynosi ok. 17 proc. Jest to zgodne z wynikiem uzyska-

nym w analizie chromatograficznej tego polieterolu; obliczona na podstawie tego wyniku całkowita zawartość GE i poliglikoli wynosi 16,76 proc. (por. tab. 2). W temperaturze 370 °C na krzywej DTA występuje pik endotermiczny pochodzący z rozkładu pierścienia purynowego.

Otrzymane polieterole charakteryzują się więc większą stabilnością termiczną od polieteroli otrzymywanych z hydroksymetylowych pochodnych KM i oksiranów, których rozkład rozpoczynał się niekiedy już w temp. 120 °C [11].

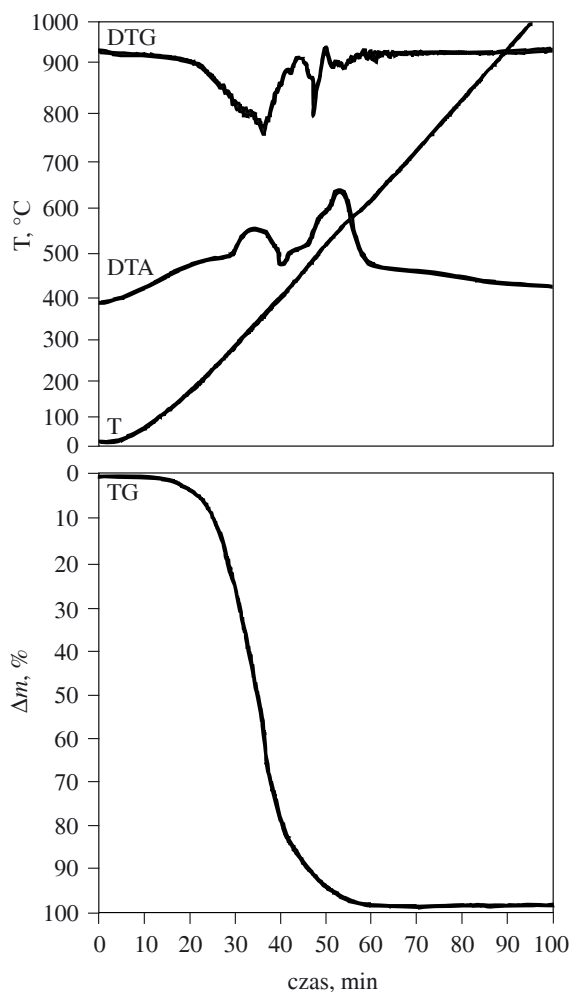
Zbadane w przedziale temperatury 20—80 °C właściwości fizyczne otrzymanych polieteroli wyrażono

T a b e l a 3. Parametry równań opisujących zależności niektórych właściwości fizycznych polieteroli w przedziale temperatury (T) 20—80 °C

T a b l e 3. Equations describing temperature dependence of selected physical properties of polyetherols in the range of temperature (T) 20-80 °C

Numer syntezy wg tabeli 1	Napięcie powierzchniowe · 10 <sup>3</sup> , τ (N/m)				Współczynnik załamania światła, n			Lepkość · 10 <sup>3</sup> , η (N · s/m <sup>2</sup> )				Gęstość, d (g/km <sup>3</sup> )		
	τ = aT + b				n = aT + b			η = A + be <sup>-T/c</sup>				d = aT + b		
	a	b	c	r <sup>*)</sup>	a · 10 <sup>4</sup>	b	r <sup>*)</sup>	A	b	c	r <sup>*)</sup>	a · 10 <sup>4</sup>	b	r <sup>*)</sup>
1	-0,124	48,40		0,9974	-3,23	1,5263	0,9984	221,58	118493,7	11,23		-7,43	1,2648	0,9934
2	-0,155	42,22		0,9956	-3,20	1,5178	0,9997	212,41	79991,4	10,47	0,9964	-8,64	1,2594	0,9938
3 <sup>**)</sup>	27,18	18,77	39,10	0,9986	-3,68	1,5251	0,9974	370,67	266494,6	9,78	0,9999	-7,07	1,2675	0,9998
4 <sup>**)</sup>	28,02	16,51	32,14	0,9991	-3,14	1,5190	0,9996	0,0	108161,8	11,23	0,9991	-7,93	1,2640	0,9965
5	-0,124	37,13		0,9936	-3,02	1,5189	0,9972	0,0	99750,6	10,89	0,9991	-7,58	1,2644	0,9993
6	-0,117	36,76		0,9968	-3,17	1,5186	0,9995	0,0	66821,0	11,51	0,9990	-8,16	1,2653	0,9955
7	-0,166	42,26		0,9977	-3,29	1,5219	0,9996	0,0	267669,1	9,87	0,9975	-7,32	1,2600	0,9998
8 <sup>**)</sup>	26,94	13,23	68,29	0,9989	-3,28	1,5218	0,9994	0,0	192811,0	10,43	0,9985	-7,35	1,2614	0,9998
9 <sup>**)</sup>	28,64	15,07	43,32	0,9959	-3,2	1,5161	0,9995	0,0	143511,1	11,0	0,9991	-8,22	1,2651	0,9927
10	-0,203	47,57		0,9954	-3,11	1,5337	0,9996	1277	2667940	8,19	0,9988	-6,57	1,2915	0,9998
11	-0,141	39,84		0,9991	-3,31	1,5068	0,9997	132,3	20744,5	13,46	0,9983	-8,85	1,2348	0,9886
12	-0,061	25,35		0,9942	-3,27	1,5082	0,9998	75,06	13729,1	12,98	0,9999	-7,95	1,2287	0,9978

\*) r — Współczynnik korelacji; \*\*) Równanie opisujące zmiany napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury ma postać: τ = a + be<sup>-T/c</sup>.



Rys. 3. Wyniki badania metodą analizy termicznej polieterolu z rys. 1; wyjściowy stosunek molowy kwasu moczowego do węgla 1:12 (tab. 1, próbka 8)

Fig. 3. Results of thermal analysis of polyetherol as in Fig. 1 (Table 1, sample No. 8), obtained at initial molar ratio of uric acid and ethylene carbonate equal 1:12

w postaci równań opisujących zależność danej właściwości od temperatury. W tabeli 3 zestawiono współczynniki odpowiednich równań. Wraz ze wzrostem liczby moli WE w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej zmniejsza się gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe produktów. Na właściwości te pośrednio wpływa rodzaj użytego katalizatora, który decyduje o czasie reakcji. Zaobserwowano, że im krótszy czas reakcji, tym mniejsze są wartości  $d$ ,  $\eta$  i  $\tau$  polieteroli. Stwierdzono również, że w reakcjach zachodzących w wyższej temperaturze powstają produkty o większej lepkości. Przyczyną tego ostatniego zjawiska jest prawdopodobnie przebiegająca w takich warunkach nieznaczna eteryfikacja polieteroli prowadząca do powstania produktów o dłuższych łańcuchach.

Określana przez nas doświadczalnie liczba hydroksylowa polieteroli jest nieznacznie zawyżona w stosunku do wartości obliczonej, ze względu na obecność w produktach GE i poliglikoli (tabela 1).

Tabela 4. Niektóre właściwości fizyczne polieteroli  
Table 4. Selected physical properties of polyetherols at temp. 20 °C

Nr syntezy wg tabeli 1	Napięcie powierzchniowe · 10 <sup>3</sup> N/m	Współczynnik załamania światła	Lepkość · 10 <sup>3</sup> N · s/m <sup>2</sup>	Gęstość g/cm <sup>3</sup>
1	45,79	1,5198	20 185	1,2498
2	39,12	1,5114	12 054	1,2421
3	38,43	1,5177	34 854	1,2533
4	36,88	1,5127	18 222	1,2481
5	34,55	1,5128	15 896	1,2492
6	34,42	1,5123	11 756	1,2489
7	38,94	1,5154	35 283	1,2454
8	36,80	1,5152	28 337	1,2457
9	38,13	1,5098	23 295	1,2486
10	43,51	1,5274	233 352	1,2784
11	37,02	1,5002	4827	1,2171
12	24,13	1,5044	3016	1,2128

Przedstawione w tabeli 4 właściwości fizyczne wskazują, że opisane tu polieterole mogą być stosowane w procesie otrzymywania spienionych tworzyw poliuretanowych. Warunki uzyskiwania takich tworzyw, analiza ich właściwości fizycznych i stabilności termicznej będą tematem odrębnej publikacji.

#### PODSUMOWANIE

W bezpośrednich reakcjach kwasu moczowego z dużym nadmiarem węgla etylenu w obecności węgla potasu jako katalizatora prowadzonych w temp. ok. 180 °C otrzymuje się polieterole zawierające w swej strukturze termostabilny pierścień purynowy. Zatem dotychczasową dwuetapową metodę otrzymywania polieteroli z kwasu moczowego, formaldehydu i oksiranów można zastąpić prostszą, jednoetapową syntezą, w której wykorzystuje się niepalne i nietoksyczne — w przeciwieństwie do oksiranów — węglany alkilenowe. Powstałe w tej reakcji polieterole wykazują większą stabilność termiczną niż polieterole otrzymane z hydroksymetylowych pochodnych kwasu moczowego i oksiranów, ponieważ w strukturze tych ostatnich występują nietrwale ugrupowania oksymetylenowe, które mogą pogarszać stabilność termiczną otrzymywanych tworzyw.

#### LITERATURA

1. Pat. USA 4 198 505 (1980).
2. Pat. polski 69 168 (1973).
3. Pat. USA 4 446 300 (1984).
4. Pat. USA 4 849 465 (1989).
5. Kucharski M., Lubczak J.: *Acta Polym.* 1991, **42**, 186.
6. Fieser L., Fieser M.: „Chemia organiczna”, PWN, Warszawa 1962, str. 319.
7. Smolin E., Rapoport L.: „S-Triazines and Derivatives”, Wiley, Nowy Jork 1967, str. 20 i 309.

8. *Pat. franc.* 1 468 708 (1967); *CA* 1967, **67**, 105 354.
9. Pollock J. R. A., Steven S. R. „Dictionary of Organic Compounds”, Eyre & Spottiswoode Publishers LTD, Oxford University Press, Nowy Jork 1978, tom 5.
10. Lubczak J., Cisek-Cicirko I., Myśliwiec B.: *React. Funct. Polym.* 2002, **53**, 113.
11. Cisek-Cicirko I., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 2667.
12. Cisek-Cicirko I., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 1955.
13. Lubczak J., Cisek-Cicirko I.: *Polym. Mat. Eng.* 2002, **287**, 659.
14. Kucharski M., Kijowska D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 1776.
15. Kijowska D., Wołowicz S., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 294.
16. Glinka Z., Majewska F.: *Polimery* 1966, **11**, 167.
17. Lubczak J., Bukowski W., Nicpoń D.: *Polimery* 1998, **43**, 358.
18. *Pat. jap.* 0 296 545 (1990); *CA* 1990, **113**, 77 906.
19. *Pat. jap.* 0 352 838 (1991); *CA* 1991, **115**, 77 109.
20. Węglowska E., Lubczak J.: „Polyetherols from isocyanuric acid and propylene carbonate”, *J. Appl. Polym. Sci.* (w druku).

Otrzymano 25 X 2004 r.

*Najlepsze życzenia szczęśliwego*

*Nowego Roku 2006*

*Czytelnikom, Autorom*

*i Współpracownikom*

*składa*

*Redakcja*

