

УДК 541.64 + 66.095.264

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛГЛИЦИДНОГО ЭФИРА
В ПРИСУТСТВИИ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ
И ХЛОРИСТОГО ЦИНКА**

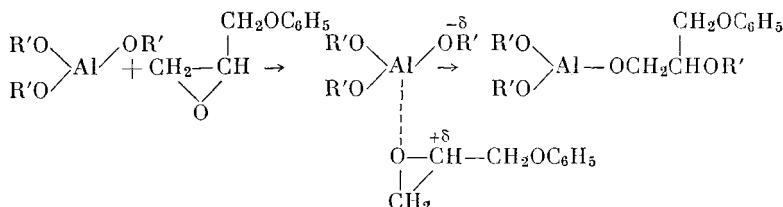
М. Ф. Сорокин, Л. С. Михайлова

Изучение процесса полимеризации простых глицидных эфиров представляет практический интерес для синтеза полиэфирных и полиуретановых смол нового типа.

В работах [1—4] описаны условия полимеризации окисей олефинов в присутствии катализатора $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3 + \text{ZnCl}_2$, но ни в одной из этих работ не исследуется кинетика реакций полимеризации окисей олефинов.

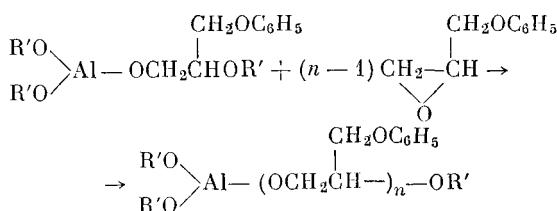
В данном сообщении изложены результаты исследования кинетики реакции полимеризации фенилглицидного эфира (ФГЭ) в присутствии изопропилата алюминия и смеси изопропилата алюминия с хлористым цинком *.

Учитывая электроноакцепторные свойства атома алюминия в изопропилате алюминия и электронодонорные свойства кислорода в окисном цикле, полимеризацию ФГЭ катализатором А можно представить схемой:



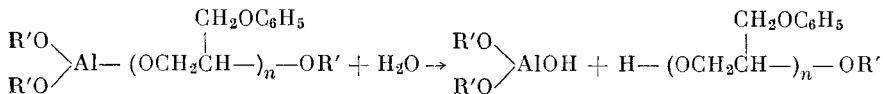
где $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

В образовавшемся переходном комплексном соединении, когда молекула мономера координирована с атомом алюминия, на углеродном атоме окисного цикла возникает положительный заряд, а у кислорода алкоголятной группы появляется отрицательный заряд, в результате чего происходит миграция алкоксидной группы и атом алюминия получает возможность вновь вступить в координационную связь с другой молекулой мономера:



* В смешанном катализаторе $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3 + \text{ZnCl}_2$ весовое соотношение компонентов было равно 1 : 1, что в мольных долях составляло 1 : 1,49. В дальнейшем обозначим изопропилат алюминия как катализатор А, а смешанный катализатор $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3 + \text{ZnCl}_2$ как катализатор Б.

Полимеризация осуществляется таким образом, что мономер внедряется между атомом алюминия и цепью. Присутствие воды будет приводить к гидролизу алкоголятной связи и к обрыву цепи:



Хотя вода вызывает обрыв цепи, но она может быть необходима для инициирования. При реакции обрыва цепи катализатор частично превращается в гидроокись алюминия, вследствие чего каталитическая активность теряется и происходит дезактивация активных центров. Роль хлори-

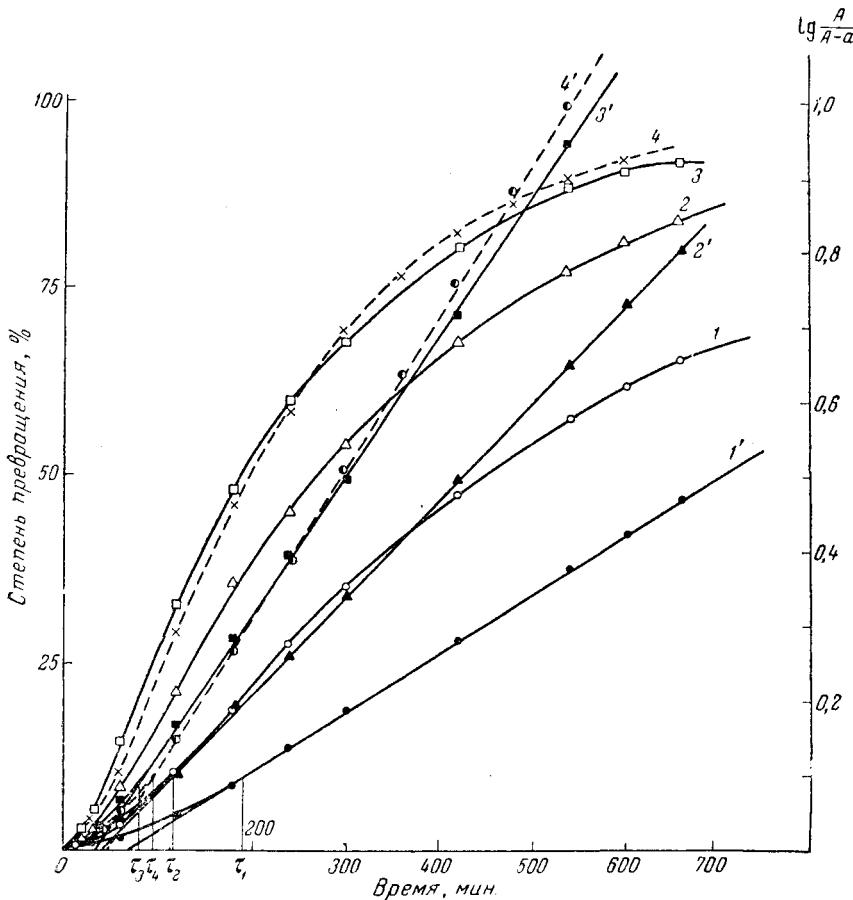


Рис. 1. Полимеризация фенилглицидного эфира при 100°.

Сплошные кривые — катализатор А, концентрация 3 (1), 5 (2) и 7 (3) вес.%; 1', 2', 3' — то же в координатах $\lg A/(A-a)$ — время. Пунктирные кривые — катализатор Б, концентрация 4 вес.%; 4' — то же в координатах $\lg A/(A-a)$ — время

стого цинка заключается в превращении неактивных центров в активную форму, возможно $(\text{R}'\text{O})_2 \cdot \text{AlCl}$.

Исследование кинетики реакций полимеризации ФГЭ было проведено нами в массе, с постоянным перемешиванием при 80, 90 и 100° в термостате с точностью температуры $\pm 0,05^\circ$. Катализаторы вводили в реакционную смесь в количестве от 1 до 7 вес. % от веса мономера. Характеристики реагентов указаны в сообщениях [5, 6]. За ходом реакции следили по содержанию эпоксидных групп в реакционной смеси по методу Николетта

и Поултера [7] и по изменению показателя преломления реакционной среды.

При катализе катализатором А экзотермичности реакции не наблюдалось, в то время как при катализе катализатором Б обнаружено повышение температуры, не превышающее 10°.

Кинетические кривые полимеризации ФГЭ в присутствии катализаторов А и Б имеют характерную S-образную форму (рис. 1) с точкой перегиба, соответствующей степени превращения мономера в полимер 20—21 %. Первая фаза процесса, когда происходит как реакция инициирования с образованием активных центров, так и реакция роста цепи, проходит с заметным ускорением. Во второй фазе процесса (участок кривой после точки перегиба), когда главным образом происходит рост цепи, реакция подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Поскольку концентрация полимергомологов во второй фазе процесса должна быть постоянной и равной концентрации активных центров, начинающих цепь, следует ожидать зависимости молекулярных весов полимеров от концентрации введенного катализатора. Однако результаты исследования полимеров глицидных эфиров, полученных в присутствии катализаторов кислотного характера [5], не показывают полной зависимости молекулярных весов полимеров от концентрации введенного катализатора. По-видимому, на реакцию роста полимерной цепи оказывает влияние реакция деполимеризации образующихся полимеров.

Кинетика реакции полимеризации фенилглицидного эфира в присутствии катализаторов А и Б

Концентрация катализатора		Температура реакции, °С	$k_p \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\frac{k_p^* \cdot 10^2}{1}$ мин·мол.%	τ , мин.	$\frac{t}{\tau} \cdot 10^2$, мин ⁻¹
вес. %	мол. %					
В присутствии катализатора А						
3,0	2,21	80	0,0418	0,0189	870	0,415
5,0	3,68	80	0,0691	0,0188	525	0,490
7,0	5,16	80	0,0975	0,0188	368	0,272
				Среднее 0,0188		
3,0	2,21	90	0,0838	0,0379	425	0,235
5,0	3,68	90	0,1377	0,0374	256	0,391
7,0	5,16	90	0,1930	0,0374	185	0,540
				Среднее 0,0376		
3,0	2,21	100	0,182	0,0824	190	0,526
5,0	3,68	100	0,300	0,0815	116	0,864
7,0	5,16	100	0,423	0,0820	80	1,250
				Среднее 0,0820		
В присутствии катализатора Б						
2,0	1,83	80	0,0595	0,0324	740	0,435
3,0	2,75	80	0,0890	0,0323	500	0,200
4,0	3,67	80	0,1195	0,0326	370	0,270
				Среднее 0,0324		
1,0	0,917	90	0,0580	0,0631	780	0,428
2,0	1,83	90	0,1150	0,0626	390	0,256
3,0	2,75	90	0,1700	0,0618	260	0,385
4,0	3,67	90	0,2270	0,0620	196	0,510
				Среднее 0,0624		
1,0	0,917	100	0,1165	0,1270	384	0,260
2,0	1,83	100	0,2330	0,1270	192	0,524
3,0	2,75	100	0,3500	0,1271	128	0,784
4,0	3,67	100	0,4650	0,1270	96	1,040
				Среднее 0,1270		

Для характеристики длительности нестационарной стадии (первая фаза процесса) нами было определено время τ (рис. 1) кинетических кривых в координатах « $\lg A / (A - a)$ — время» (где A — начальная концентрация мономера, моль/1000 г смеси, a — количество мономера, израсходованное к моменту времени t , моль/1000 г смеси). Время τ , как и в случае исследования кинетики реакций полимеризации глицидных эфиров в при-

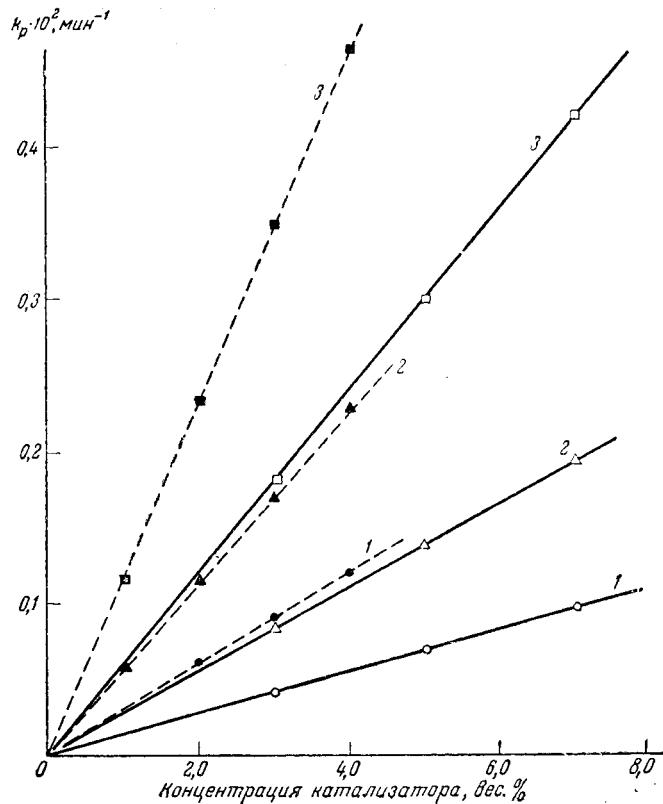


Рис. 2. Зависимость k_p от концентрации катализатора при полимеризации фенилглицидного эфира.

Сплошные прямые — катализатор А; пунктируемые — катализатор Б;
1 — 80°, 2 — 90°, 3 — 100°

существии инициаторов и щелочных катализаторов [6], названо нами периодом нестационарности. С момента времени τ , соответствующего точке перегиба, зависимость $\lg A / (A - a)$ от времени выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен значению k_p (наблюдаемая константа скорости роста цепи) (рис. 1).

Результаты исследования кинетики реакции полимеризации ФГЭ в присутствии катализаторов А и Б представлены в таблице.

Как видно из таблицы и рис. 2, величина k_p прямо пропорциональна концентрации катализатора

$$k_p = [C] \cdot k_p^*,$$

где k_p — наблюдаемая константа скорости роста цепи, мин^{-1} , $[C]$ — концентрация катализатора, мол. %, k_p^* — удельная константа скорости роста цепи 1 / $\text{мин} \cdot \text{мол. \%}$.

Хорошая сходимость удельных констант скорости роста цепи (таблица) дает основание заключить, что реакция, являясь псевдомономолекулярной, имеет первый порядок по катализатору.

Поскольку нами была исследована кинетика реакций полимеризации

ФГЭ в массе и концентрация катализатора выражена в мол. %, для сравнения отдельных реакций можно пользоваться удельной константой скорости роста цепи, равной:

$$k_p^* = k_p / [C].$$

С увеличением концентрации введенного катализатора длительность первой фазы реакции (величина τ) уменьшается вследствие увеличения

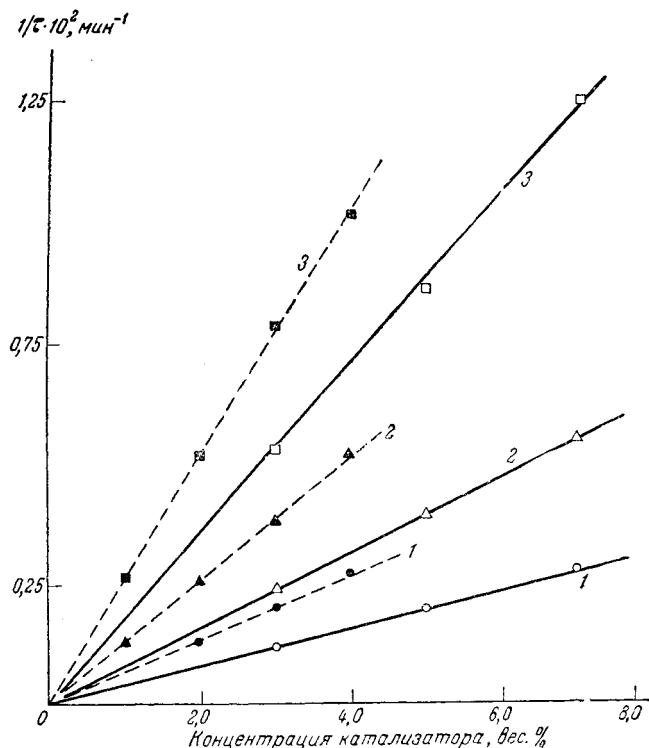


Рис. 3. Зависимость $1/\tau$ от концентрации катализатора при полимеризации фенилглицидного эфира.

Обозначения прямых см. рис. 2

числа активных центров, начинающих рост полимерной цепи. Зависимость величины $1/\tau$ от концентрации катализатора имеет линейный характер и представлена на рис. 3. Энергия активации стадии роста цепи, найденная графически, составляет 19,50 ккал/моль в случае катализа катализатором А и 18,0 ккал/моль — при катализе катализатором Б.

Контроль реакции полимеризации мы проводили также по изменению показателя преломления реакционной смеси. Зависимость показателя преломления реакционной смеси от степени превращения ФГЭ в полимер является прямолинейной (рис. 4). Аналогичная зависимость показателя преломления реакционной смеси от степени превращения ФГЭ в полимер наблюдалась при всех концентрациях катализатора А и катализатора Б и при всех температурах, при которых исследовалась кинетика. Такая зависимость дает возможность быстро контролировать процесс полимеризации и характеризует воспроизводимость опытов в указанных условиях.

Выводы

- Исследована кинетика реакций полимеризации фенилглицидного эфира в массе в присутствии изопропилата алюминия и смеси изопропилата алюминия с хлористым цинком.

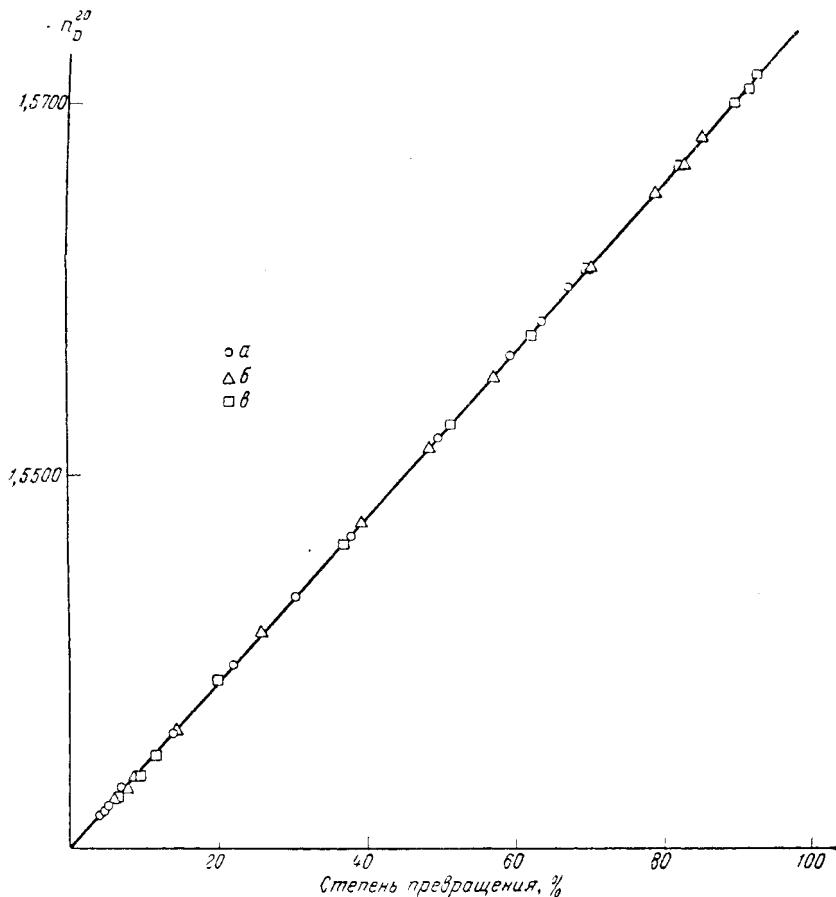


Рис. 4. Зависимость показателя преломления реакционной смеси от степени превращения фенилглицидного эфира в полимер при 100° в присутствии катализатора А (α , β , γ — соответствуют концентрациям катализатора 3, 5 и 7 вес. %)

2. Предложено характеризовать процесс полимеризации длительностью первой фазы реакции (τ) и константой скорости роста цепи (k_p).

3. Найдена зависимость констант скорости роста цепи и длительности первой фазы реакции от концентрации катализатора и температуры реакции.

4. Найдена зависимость показателя преломления реакционной смеси от степени превращения мономера в полимер.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
27 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Osgan, C. C. Price, J. Polymer Sci., **34**, 153, 1959.
2. R. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., **34**, 161, 1959.
3. A. Noshay, C. C. Price, J. Polymer Sci., **34**, 165, 1959.
4. P. E. Ebert, C. C. Price, J. Polymer Sci., **46**, 455, 1960.
5. М. Ф. Сорокин, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 3, 6.
6. М. Ф. Сорокин, З. А. Кочинова, Л. Г. Шодэ, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 4.
7. B. H. Nicolet, T. C. Poulter, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1186, 1930.

POLYMERIZATION OF PHENYL GLYCIDYL ETHER IN THE PRESENCE OF
ALUMINUM ISOPROPYLATE AND ZINC CHLORIDE

M. F. Sorokin, L. S. Mikhailova

S u m m a r y

The polymerization kinetics of phenyl glycidyl in the presence of aluminum isopropylate and of an aluminum isopropylate — zinc chloride mixture have been investigated. The kinetic curves are *S*-shaped. It has been proposed that the polymerization reaction be characterized by the duration τ of the first stage and by the rate constant k_g of chain growth. It has been found that k_g is a linear function of the reaction temperature and catalyst concentration. The catalyst concentration and reaction temperature have been shown to affect the duration of the first stage of the reaction. A linear relation has been established between the refractive index of the reaction mixture and the degree of conversion of the monomer to the polymer.