

УДК 66.095.264 + 678.55

О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

*О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев, З. А. Маркова,
Е. А. Фокина*

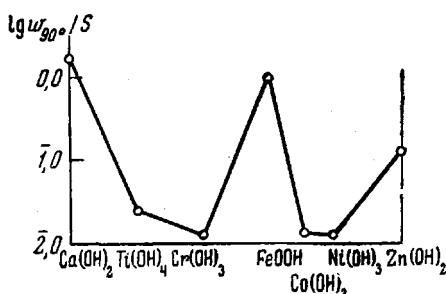
В статьях [1—5] было показано, что полимеризация окиси этилена может протекать на большом числе различных окисей, гидроокисей и карбонатов металлов. Наиболее активные из них (BeO , MgO , Fe_2O_3) при 90—100° показывали скорость полимеризации, близкую к скорости реакции на катализаторе SrCO_3 [6], но, в отличие от последнего, они катализировали реакцию со значительной скоростью и при комнатной температуре

вследствие меньшей энергии активации (9—14 ккал/моль, вместо 20—22 ккал/моль для SrCO_3).

Закономерности подбора катализаторов. По данным [2], закономерности подбора можно объяснить тем, что активирование мономера осуществляется в результате связи его с катионом катализатора. Наиболее активными являются соединения металлов, ионы которых имеют большое значение $e^2 / r : \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$. В ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Sr}(\text{OH})_2 > \text{Ba}(\text{OH})_2$ скорость полимеризации при низкой температуре (25°) падала в результате увеличения энергии активации роста полимерной цепи и уменьшения активности единичного центра. Аналогичный ход изменения активности был получен в ряду окислов металлов второй главной группы $\text{BeO} \rightarrow \text{BaO}$.

Рис. 1. Изменение удельной катализитической активности в ряду гидроокисей металлов IV периода

Среди изученных нами гидроокисей переходных металлов (рис. 1) наиболее активными катализаторами были FeOOH , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, т. е. соединения катионов с электронной конфигурацией d^0 и d^5 . Дауден и Уэлс [7] обратили внимание на то, что в окислительно-восстановительных реакциях катионные структуры d^0 , d^5 , d^{10} в соединениях переходных металлов имеют минимальную каталитическую активность и объяснили этот факт отсутствием энергии стабилизации кристаллического поля. В нашем случае стабилизация в кристаллическом поле, по-видимому, является фактором, невыгодным для катализа. Структуры d^0 и d^5 по активности, как и в случае окислительно-восстановительных реакций, попали в одну группу с непереходными металлами, но оказались не в минимуме, а в максимуме каталитической активности. Намек на такую же зависи-



Среди изученных нами гидроокисей переходных металлов (рис. 1) наиболее активными катализаторами были FeOOH , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, т. е. соединения катионов с электронной конфигурацией d^0 и d^5 . Дауден и Уэлс [7] обратили внимание на то, что в окислительно-восстановительных реакциях катионные структуры d^0 , d^5 , d^{10} в соединениях переходных металлов имеют минимальную каталитическую активность и объяснили этот факт отсутствием энергии стабилизации кристаллического поля. В нашем случае стабилизация в кристаллическом поле, по-видимому, является фактором, невыгодным для катализа. Структуры d^0 и d^5 по активности, как и в случае окислительно-восстановительных реакций, попали в одну группу с непереходными металлами, но оказались не в минимуме, а в максимуме каталитической активности. Намек на такую же зависи-

мость — большую активность структур d^0 , d^5 , d^{10} — можно найти и в литературных данных о других реакциях кислотно-основного типа (гидратация ацетилена [8], бромирование бензола [9]).

Окись марганца MnO с электронной структурой d^5 оказалась, однако, относительно малоактивной. Исследованный нами образец, полученный разложением $MnCO_3$, показал энергию активации полимеризации 9,7 ккал/моль, т. е. близкую к наиболее активным катализаторам, но имел очень низкое значение k_0 ($\sim 10^{19}$ молекул на $cm^2 \cdot \text{мин}$), в то время как на Al_2O_3 он имел $\sim 10^{21}$, на BeO и $FeOOH$ 10^{22} — 10^{23} молекул на $cm^2 \cdot \text{мин}$. Возможно, что это вызвано малым числом активных центров, полученныхенным нами методом приготовления MnO .

При разложении гидроокисей и карбонатов, например при превращениях $Be(OH)_2 \rightarrow BeO$, $MgCO_3 \rightarrow MgO$, катализическая активность непрерывно возрастает. При этом, как показал расчет [3], число активных центров полимеризации приближительно равно числу поверхностных незакривленных ионов металла, т. е. числу ионов металла, освободившихся от OH^- или CO_3^{2-} групп.

На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации, проведенной в аналогичных условиях при 25° и давлении окиси этилена 10 мм рт. ст. на Al_2O_3 (кривая 1), алюмосиликате (кривая 2), силикагеле (кривая 3) и метилированном силикагеле (кривая 4). Последний образец нам любезно предоставлен И. Е. Неймарком (о методе его получения см. [10]).

Кинетику реакции изучали по привесу катализатора на чашечке кварцевых весов Мак-Бэна при постоянном давлении окиси этилена (от 2 до 100 мм рт. ст.). Такой метод изучения кинетики, как показано ранее [3], позволяет избежать обрыва цепи в процессе полимеризации, константа же роста цепи k_p существенно не отличается от k_f при жидкофазной полимеризации. Количество образовавшегося полимера во всех случаях отнесено к $1 m^2$ поверхности. Из этих данных видно, что алюмосиликат несколько менее активен, чем Al_2O_3 . Значительно менее активен силикагель. Метилирование силикагеля не вызвало ухудшения его катализитических свойств. Таким образом, эти данные говорят о том, что активным центром является не OH -группа, а скорее всего, поверхностный катион.

Молекулярный вес полимера определяли [1] по вязкости водных растворов. Так как в опытах по полимеризации из газовой фазы практически не было реакции обрыва цепи, из этих опытов можно определить число активных центров, разделив вес полимера на его молекулярный вес. При полимеризации на Al_2O_3 определенное таким образом число активных центров составляло в опытах при 0° $2,7 \cdot 10^{14}$, при 22° $3,9 \cdot 10^{14}$, при 50° $1,5 \cdot 10^{14}$, при 80° $1,7 \cdot 10^{14} cm^{-2}$, в среднем $\sim 2 \cdot 10^{14}$ центров на $1 cm^2 Al_2O_3$. Число активных центров не зависит от температуры.

Если значения E и k_0 рассчитывать для первой стадии процесса (когда нет твердой пленки), то в случае Al_2O_3 $E = 11,3$ ккал/моль, $lg k_0 = 3,8$, в случае $Be(OH)_2$ $E = 9,0$ ккал/моль, $lg k_0 = 3,9$ и в случае $FeOOH$ $E = 8,5$ ккал/моль, $lg k_0 = 3,1$. Таким образом, изменение катиона металла

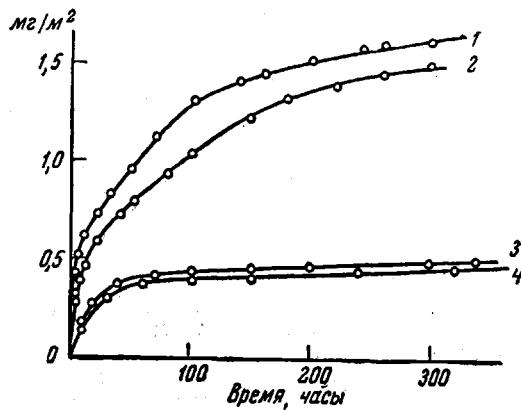


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации окиси этилена при 25° и 10 мм рт. ст. на 1 — Al_2O_3 , 2 — алюмосиликате, 3 — силикагеле, 4 — метилированном силикагеле

влияет в основном на энергию активации, колебания же k_0 могут быть объяснены колебаниями числа активных центров *.

На щелочных катализаторах были получены более высокие значения E ($16 \div 22$ ккал/моль) и более высокие значения k_0 (на 2–3 порядка выше). Число активных центров, определенное из данных о молекулярных весах, было, однако, даже несколько ниже, чем на Be, Mg, Fe, Al-катализаторах, т. е. $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Причины

этого недостаточно ясны. Возможно, что на твердых основаниях число активных центров растет с температурой.

Спектроскопическое и рентгеновское исследование. ИК-спектроскопическим исследованием ранее [4] было показано, что адсорбция молекулы окиси этилена без разрыва кольца предшествует присоединению ее к полимерной цепочке. Представляло интерес изучить изменение состояния поверхностных групп самого катализатора в процессе адсорбции и полимеризации окиси этилена.

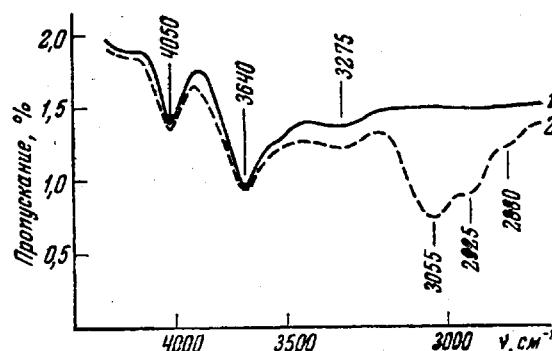


Рис. 3. Изменение спектра поглощения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в процессе адсорбции и полимеризации на ней окиси этилена:

1 — исходный образец после откачки с прогреванием в вакууме при 180 и 200° в течение 6 час., 2 — 2 часа в окиси этилена при 25°

На рис. 3 показано изменение спектра поглощения частично дегидратированной $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в области валентных колебаний О—Н при адсорбции окиси этилена. В спектре отренированного образца $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (кривая 1) наблюдаются полосы поглощения 4050 , 3640 и 3275 cm^{-1} , характерные для поверхностных групп OH структуры бруцита [11]. При адсорбции окиси этилена (кривая 2) в спектре появляются полосы поглощения 3055 , 2925 и 2880 cm^{-1} , указывающие на присутствие на поверхности образца физически адсорбированных молекул окиси этилена и молекул полимера [4].

Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, адсорбция окиси этилена, приводящая к полимеризации, не сопровождается ни изменением интенсивности полос 4050 и 3640 cm^{-1} , ни изменением их положения, из чего следует, что большинство структурных групп OH гидроокиси магния (с точностью $5\text{--}10\%$) не является активными центрами при каталитической полимеризации окиси этилена.

На поверхности ряда образцов $\text{Mg}(\text{OH})_2$, применяющихся нами, присутствуют также карбонатные группы CO_3^{2-} . На рис. 4 приведен спектр катализатора $x \text{ Mg}(\text{OH})_2 \cdot y \text{ MgCO}_3$ в длинноволновой области в процессе адсорбции и полимеризации на нем окиси этилена. Кривая 1 — спектр исходного образца. Полосы 1540 , 1425 и 851 cm^{-1} следует приписать иону CO_3^{2-} [12]. В последующих кривых полоса 1120 cm^{-1} относится к колебаниям цепочки — С—О—С — полимера. Полоса 870 cm^{-1} , принадлежащая циклу С—С, накладывается на полосу 851 cm^{-1} катализатора, давая максимум поглощения около 860 cm^{-1} .

С течением времени интенсивность полосы 1120 cm^{-1} растет, а интенсивности полос 1540 и 1425 cm^{-1} практически не изменяются. После нагревания катализатора с полимером в течение 6 час. при $180\text{--}200^\circ$ (кривая 4) полосы 851 , 1425 и 1540 cm^{-1} заметно уменьшаются в интенсивности, что, по-видимому, следует считать результатом

* Приведенные здесь значения k_0 рассчитаны из температурной зависимости константы скорости первого порядка. Как было показано в [3], в некоторых случаях кинетика реакции подчиняется также уравнению квадратичного порядка.

татом взаимодействия ионов CO_3^{2-} с осколками молекул полимера, выстилающими катализатор.

Таким образом, исследование методом ИК-спектроскопии показывает, что ни OH-группы, ни CO_3 -группы поверхности, по-видимому, не являются активными центрами полимеризации окиси этилена. Ими могут быть лишь ионы металла Me^{n+} или кислорода O^{2-} на поверхности. Рентгенографическое исследование системы «катализатор — растущий полимер» было проведено на установке УРС-50-И. Оказалось, что при низких степенях покрытия (меньше 5 слоев) дегидратированной MgO полимером последний обнаруживает текстуру, соответствующую деформации полимерной пленки вдоль плоскости (100) MgO . Это косвенный довод в пользу более высокой катализитической активности плоскостей с высокой концентрацией Mg^{2+} . На Al_2O_3 аналогичное исследование показало, что пленка растягивается вдоль граней с высокими индексами.

Исследование адсорбции. Представляло интерес методом независимых адсорбционных измерений попытаться оценить число координационно-ненасыщенных ионов металла на поверхности катализаторов. Для этой цели мы изучили адсорбцию и десорбцию диоксана, который часто используют для определения кислотности по Льюису. Адсорбцию диоксана изучали весовым методом при начальных давлениях от 2 до 100 мм рт. ст. и температурах от 0 до 80°. Большая часть диоксана на Al_2O_3 и MgO адсорбируется обратимо с теплотами адсорбции 5—7 ккал/моль (определены по изобарам адсорбции). Меньшая его часть адсорбируется необратимо и удаляется после повышения температуры до 100—200°. Теплота адсорбции этой части диоксана, определенная по уравнению Поляни из скоростей десорбции, равна на MgO 18—20 и на Al_2O_3 20—25 ккал/моль. Число активных центров, на которых диоксан адсорбируется необратимо, 3—7·10¹³ см⁻² на Al_2O_3 и 1—3·10¹³ см⁻² на MgO , т. е. меньше числа активных центров, определенного на основании измерений молекулярного веса (см. выше). Это несоответствие можно объяснить, предположив, что молекула диоксана занимает два активных центра.

Данные об адсорбции CO_2 и воды [3], а также самой окиси этилена, приводят к величинам адсорбции 0,4—1,4·10¹⁴ молекул на 1 см².

Таким образом, определение числа активных центров полимеризации разными методами дает сходные цифры — ~10¹⁴ см⁻². Эти цифры близки к числу координационно-ненасыщенных ионов металла на поверхности изученных катализаторов [3].

Изучение инициирования и обрыва цепи. Опыты по полимеризации в растворах в бензоле, хлорбензоле, дихлорэтане, этиловом спирте, в массе мономера, а также в *n*-гексане (в котором полимер нерастворим [5]) показали отсутствие влияния диэлектрической постоянной растворителя на константу скорости роста цепи. Таким образом, в процессе полимеризации не происходит разделения зарядов, как это бывает при свободно-ионном механизме роста цепи. Вместе с тем растворитель сильно влияет на константу скорости обрыва цепи, т. е. на молекулярный вес полимера. Особенно сильно снижается молекулярный вес в гидроксилсо-

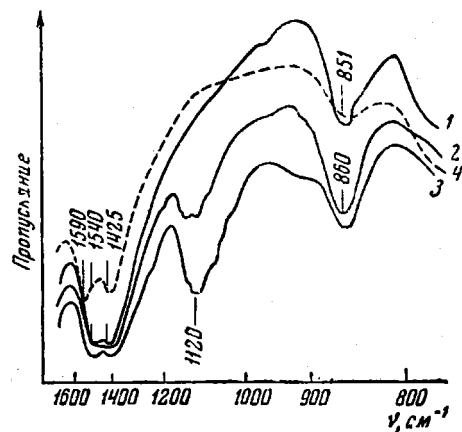


Рис. 4. Спектр поглощения $x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot y\text{MgCO}_3$ во время адсорбции и полимеризации окиси этилена:

1 — исходный образец катализатора, 2 — 2 часа в окиси этилена при 25°, 3 — 2 суток в окиси этилена, 4 — прогрет в вакууме 6 час. при 180—200°

держащих растворителях, например, в этиловом спирте. Общее уравнение для молекулярного веса, подтвержденное экспериментальными данными [5]

$$M = A \frac{c_0 - c}{S_1 + \int w_{\text{обр}} dt} = \frac{Ak_{\text{pt}} t}{1 + k'_{\text{обр}} S_2 b't \left(c_0 - \frac{k_p S_1 t}{2} \right) + k''_{\text{обр}} S_2 b'' c_{\text{pt}} t}$$

Здесь A — коэффициент пропорциональности, учитывающий объем системы; k_p — константа скорости роста цепи; $k'_{\text{обр}}$ и $k''_{\text{обр}}$ — константы скорости обрыва цепи под действием мономера и растворителя; S_1 — число активных центров полимеризации; S_2 — число центров второго рода, на которых адсорбируются мономер или растворитель, обрывающие цепь; b' и b'' — адсорбционные коэффициенты мономера и растворителя (или примеси к нему) на этих центрах; c_0 — начальная; c — текущая концентрация окиси этилена; t — время; c_{pt} — концентрация растворителя. В опытах по полимеризации на весах Мак-Бэна последние два члена в знаменателе отсутствуют, и обрыв цепи осуществляется лишь при вторичной обработке системы полимер — катализатор. В опытах с очень чистыми безгидроксильными растворителями некоторую роль играет второй член в знаменателе, учитывающий обрыв цепи мономером. В большинстве же растворителей третий член в знаменателе значительно больше второго и второй член можно не учитывать.

Если второй и третий члены в знаменателе малы и $M = Ak_{\text{pt}} t$, распределение фракций полимера по молекулярным весам является, как показал Флори [13], очень узким, а средневесовой молекулярный вес M_w при достаточно высоких степенях полимеризации близок к среднечисловому M_n . Величину M_w для небольших молекулярных весов можно определить по анализу концевых групп, однако это сделать невозможно для полимеров с высоким молекулярным весом ($> 10^4$).

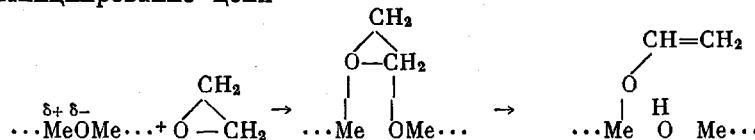
Сильно заниженные значения M_n были найдены нами для полимера окиси этилена, полученного в металлической аппаратуре, когда окись этилена и растворитель не подвергались специальной очистке от воды и других примесей, обрывающих цепь. Например, для полимера, полученного на Al_2O_3 , в растворе в бензоле, был найден $M_w = 11500$, $M_n = 935$, однако точность определения здесь мала. Содержание OH-групп определяли обработкой полимера 10%-ным раствором фталевого ангидрида в пиридине и обратным титрованием 0,5 н. NaOH . Для проверки распределения в этом случае было проведено фракционирование молекул полимера растворением его в дихлорэтане и последующим осаждением гексаном. Полученные результаты показывают, что распределение является широким и не соответствует распределению Флори. Расчет среднечислового значения молекулярного веса для этого полимера из данных по фракционированию дал $M_n = 2200$, что значительно ниже $M_w = 11500$ и ближе к значению M_n , определенному по анализу концевых групп. Это указывает на большую роль реакций обрыва цепи, в соответствии с приведенным выше уравнением. Обрыв цепи осуществляется за счет примесей в бензоле и в мономере.

Гидроксилсодержащие вещества могут участвовать и в инициировании цепи. Инициаторами цепи могут, по-видимому, служить и OH-группы на поверхности катализаторов. Скорость такого инициирования, однако, мала, и на гидроокисных и карбонатных катализаторах обычно реакции предшествует длительный период индукции [2]. Напротив, на окисных катализаторах, лишенных OH-групп, инициирование происходит быстро, и периода индукции не наблюдается. При этом на конце полимерной цепи могут находиться ненасыщенные $\text{C}=\text{C}$ - или $\text{C}=\text{O}$ -связи. Ненасыщенность определяли добавлением раствора Br_2 , затем KJ с обратным титрованием тиосульфатом. Содержание карбонильных групп определяли титрованием

солянокислым гидроксиламином. Опыты показали наличие $C=C$ -связей в количестве ~ 1 группы на молекулу полимера и отсутствие $C=O$ -связей (с точностью до 5% от числа концевых групп в расчете 1 группа на молекулу).

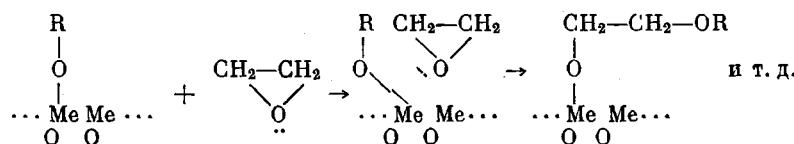
Стадийная схема процесса. На основании приведенных выше опытных данных можно предложить следующую стадийную схему полимеризации окиси этилена на окисных катализаторах.

а. Инициирование цепи



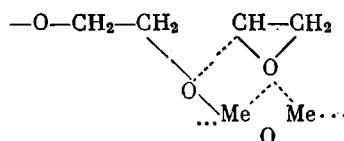
Образование в небольших количествах дополнительных OH-групп в этом процессе может не проявиться в спектре, если их число не более $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (не более 5% от общего числа OH-групп). Малая скорость инициирования на гидроокисных катализаторах, по сравнению с окисными, говорит в пользу вывода о том, что OH-группы, обнаруженные в полимере, образуются при обрыве, а не при инициировании цепи.

б. Рост цепи



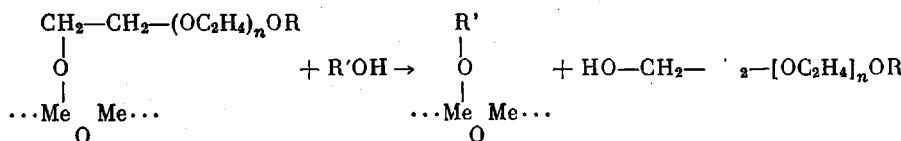
Здесь R — концевая группа. Активным центром является поверхностный ион металла, связанный с полимерной цепью главновалентной связью по свободной паре электронов кислорода, входящего в кольцо окиси этилена. Лимитирующей стадией реакции является разрыв координационной связи и вхождение молекулы мономера в полимерную цепь. Энергия стабилизации кристаллического поля упрочняет координационную связь и замедляет эту стадию. Поэтому ионы переходных металлов, кроме структур d^0 , d^5 и d^{10} , малоактивны.

Фурукава [14] предположил, что при стереорегулярной полимеризации окиси пропилена мономер присоединяется к двум атомам металла катализатора. По аналогии, для окиси этилена на твердых окисах можно было бы предположить образование комплекса

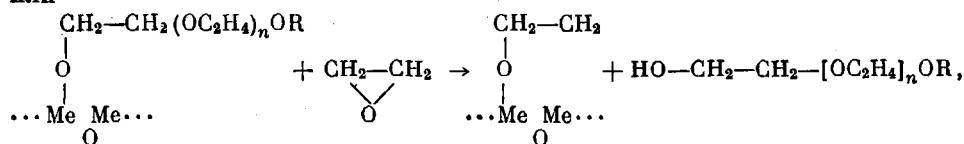


Против такой схемы говорят, однако, следующие факты: 1) при полимеризации окиси пропилена на твердых окисах мы получили аморфные, а не кристаллические полимеры; 2) полосы в ИК-спектре, принадлежащие циклу $\text{C}-\text{C}$ $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$, при адсорбции почти не изменяются; 3) расчет k_0 в реакции роста цепи по теории абсолютных скоростей реакций ($\sim 10^5 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ в условиях реакции первого порядка) показал, что часть вращательных степеней свободы при адсорбции $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ сохраняется.

в. Обрыв цепи



или



где, вероятнее всего, R является $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Первый вариант обрыв — обрыв за счет растворителя или примесей, как указывалось выше, значительно вероятнее, чем второй вариант — обрыв с помощью мономера.

Кинетические данные, полученные ранее [1—3, 5], подтверждают предложенную схему.

Выводы

1. Изучены закономерности подбора катализаторов полимеризации окиси этилена. Скорость полимеризации на катализаторах — гидроокисях и окисях непереходных металлов — растет с ростом отношения e^2/r катиона. В ряду гидроокисей переходных металлов наиболее активны структуры d^0, d^5, d^{10} .

2. ИК-спектроскопическое исследование показало, что поверхностные OH-группы окислов не участвуют в процессе полимеризации окиси этилена.

3. На концах цепочки полиоксиэтилена содержатся $\text{C}=\text{C}-$ и OH-группы.

4. На основании полученных данных предложен стадийный механизм гетерогенно-катализитической полимеризации окиси этилена. В лимитирующющей стадии процесса роста цепи происходит разрыв координационной связи мономера с поверхностным атомом металла и внедрение его у основания растущей цепи.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, Ю. Е. Синяк, Высокомолек. соед., 3, 898, 1961.
2. О. В. Крылов, Ю. Е. Синяк, Нефтехимия, 2, 688, 1962.
3. О. В. Крылов, М. Я. Кушнеров, Е. А. Фокина, Нефтехимия, 2, 697, 1962.
4. З. А. Маркова, Кинетика и катализ, 3, 366, 1962.
5. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Сб. Катализитические реакции в жидкой фазе, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 389.
6. F. N. Hill, F. E. Bailey, J. T. Fitzpatrick, Industr. and Engng. Chem., 50, 5, 1958.
7. D. A. Dowden, D. Wells, Actes 2-e Congr. intern. catalyse, Paris, 2, 1499, 1961.
8. Ю. А. Горин, И. К. Горин, Ж. общ. химии, 28, 2328, 1958.
9. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, Ж. общ. химии, 24, 1608, 1954.
10. И. Е. Неймарк, И. Б. Слинякова, Укр. химич. ж., 27, 196, 1961.
11. R. M. Hexter, J. Opt. Soc. America, 48, 770, 1958.
12. T. M. Hunt, M. P. Wishard, L. C. Bonham, Analyt. Chem., 22, 1478, 1950.
13. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1561, 1940.
14. J. Furukawa, Polymer, 3, 487, 1962.

**MECHANISM OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION
OF ETHYLENE OXIDE**

**O. V. Krylov, M. Ya. Kushnerev, Z. A. Markova,
E. A. Fokina**

S u m m a r y

The rules for selecting ethylene oxide polymerization catalysts have been elucidated. The polymerization rate on hydroxide and oxide catalysts of non-transition metals increases with increase in the e^2/r ratio of the cation. Among the hydroxides of the transition metals the most active structures are d^0 , d^5 , d^{10} . The surface OH groups of the oxides do not participate in the polymerization of ethylene oxide. The ends of the polyethyleneoxide chain contain C=C- and OH-groups. Based on the results obtained a stepwise mechanism for the heterogeneous-catalytic polymerization of ethylene oxide has been proposed. At the limiting stage of the chain growth process rupture of the co-ordination bond of the monomer with the surface atom of the metal and its incorporation into the bottom of the growing chain takes place.
