

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 11

УДК 541.64:678.64

### ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА АНИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

*Н. П. Дорошенко, Ю. Л. Спирин*

Основные сведения о механизме анионной полимеризации трехчленных окисей приведены в обзорах [1, 2] и в последующих оригинальных работах [3—6]. Эти исследования свидетельствуют, что реакции полимеризации окисей осложнены множеством побочных явлений, вследствие чего полученные данные, часто противоречивые, недостаточны для определения механизма реакции.

Для полимеризации окиси этилена (ОЭ) практически во всех работах найден первый порядок скорости полимеризации по мономеру независимо от природы щелочного металла и применяемого растворителя. Порядок по катализатору зависит от условий реакции, и по данным [5, 6] равен 2 при полимеризации с  $K^+$  в хлорбензоле и анизоле,  $\sim 0$  для  $Na^+$  и  $0—1$  для  $K^+$  при полимеризации в гексаметилфосфорамиде [4], 0,23—0,33 для  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Cs^+$  в тетрагидрофуране [3], меньше единицы в спирте [7], и равен единице — в спирте [6]. Уменьшение порядка по катализатору по сравнению с единицей объяснено ассоциацией алкоголятов [3, 4].

Полимеризация окиси пропилена (ОП) из-за влияния  $CH_3$ -группы существенно отличается от полимеризации ОЭ. Скорость полимеризации ОП при одинаковых условиях на порядок ниже чем ОЭ [7]. Процесс осложнен реакциями передачи цепи, приводящими к возрастанию количества гидроксильных групп в ходе реакции [7]. Скорость полимеризации по данным [7, 8] линейно зависит от концентрации мономера и катализатора.

Из растворителей наиболее исследовано влияние спиртов. По данным [6, 8] спирты ускоряют полимеризацию ОЭ и ОП, причем скорость полимеризации пропорциональна концентрации спиртов. В некоторых случаях спирты могут замедлять полимеризацию ОЭ [6].

Целью проводимого исследования явилось определение влияния активных добавок на кинетику инициированной метилатом калия полимеризации ОП и поведения активных центров в ходе полимеризации.

#### Экспериментальная часть

Окись пропилена сушили гидридом кальция и дважды перегоняли над твердой щелочью с отбором фракции с т. кип.  $35^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,3667$ . Контракция перехода мономер — полимер при  $80^\circ$  определена по изменению плотностей и объема системы и равна  $(12,5 + 0,065 \cdot \Delta T) \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Метанол кипятили с металлическим магнием в присутствии катализитического количества иода и перегоняли; т. кип.  $64,5^\circ$ .

Метилат калия получали взаимодействием абсолютного метилового спирта с зеркалом возгонянного в вакууме металлического калия в среде  $\kappa$ -гептана.

Диметилформамид (ДМФА) кипятили с фосфорным ангидридом и перегоняли на ректификационной колонке; т. кип.  $153^\circ$ ; хранили над гидридом кальция.

Гексаметилфосфорамид (ГМФА) сушили гидридом кальция, дважды

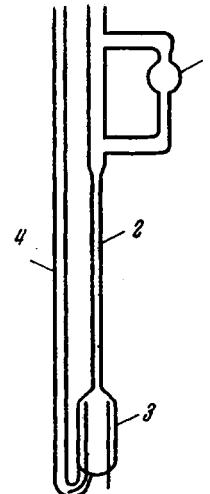


Рис. 1. Дилатометр:

1 — вискозиметр; 2 — градуированный капилляр для измерения контракции; 3 — ячейка-реактор с платино-выми электродами; 4 — стеклянная трубка с электролитом

дистиллировали под вакуумом из голубого раствора натрия. Храли над гидридом кальция.

Полимеризацию проводили в дилатометре специальной конструкции (рис. 1), позволяющем одновременно определять в процессе реакции электропроводность и вязкость системы. Загрузку окиси и добавок производили путем конденсации из мерников в вакууме.

Метилат калия вводили в дилатометр в растворе метилового спирта, который испаряли в вакууме при 50° в течение 2 час. Весовым методом найдено, что эти условия обеспечивают полное удаление метилового спирта.

Электропроводность измеряли с помощью кондуктометра ОК-402 (производство «Радекис», Будапешт).

Молекулярный вес определяли по характеристической вязкости при 25° в растворе в бензole из соотношения [9]:

$$[\eta] = 4,15 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,65}$$

Опыты проводили в термостате при 80°.

### Результаты и их обсуждение

Из рис. 2 видно, что изменение логарифма концентрации окиси приблизительно линейно по времени до глубины превращения 60—80%. Отклонения от линейной зависимости возрастают при введении добавок (кривые 1, 3—5) с уменьшением концентрации инициатора (кривые 1, 2). Добавки влияют на отклонения от линейности различным образом: с до-

Таблица 1  
Полимеризация окиси пропилена при 80°

Добавки	Концентрация добавки, моль/л	$\text{CH}_3\text{OK}$ , моль/л	$\frac{dM}{Mdt} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	Мол. вес *
—		0,0275	—	5400/25000
—		0,05	1,33	5200/13750
—		0,015	0,556	—
—		0,005	0,251	—
Метанол	0,1485	0,0515	1,251	—
»	0,807	0,053	0,833	—
»	1,48	0,049	0,663	—
»	2,51	0,0515	0,552	—
»	1,48	0,015	0,264	—
»	1,48	0,0077	0,145	—
»	14,5	0,035	17,0	—
ДМФА	0,105	0,055	1,35	—
»	0,89	0,0615	2,08	900/7100
»	2,44	0,0514	2,78	—
ГМФА	0,2	0,051	1,82	—
»	0,872	0,1	6,38	—
»	0,87	0,0514	3,3	3700/10400
»	0,85	0,025	1,48	—
»	3,5	0,033	40,0	—
»	3,5	0,05**	0	—
Метанол	9,0	0,05**	8,9***	—

\* В числителе — определенный эбулиоскопически, в знаменателе — вычисленный по величине выхода и концентрации катализатора. \*\* Метилат Li. \*\*\* 95%.

бавками спирта процесс ускоряется с глубиной превращения (кривая 3), а с добавками ГМФА и ДМФА — замедляется (кривые 4, 5).

Механизм влияния добавок определяется их взаимодействием с активным центром. Электронно-донорные соединения (ДМФА и ГМФА), сольватируя катион, способствуют возрастанию активности ионной пары или даже ее диссоциации. Метанол, по активности близкий к полиоксипропиленгликолю, при малых концентрациях выступает в роли электронно-акцепторного соединения по отношению к аниону, уменьшая этим его активность в акте роста цепи. Ускорение реакции в присутствии метанола в ходе процесса (рис. 2, кривая 3) вероятнее всего происходит вследствие

превращения метанола в полиоксиалкоголь, свободная энергия взаимодействия гидроксильной группы которого с анионом, по сравнению с метанолом, уменьшается из-за большего взаимодействия со средой и из-за образования внутримолекулярной водородной связи.

Введение ГМФА не приводит к существенному изменению молекулярного веса полимера (табл. 1); это указывает на одинаковые изменения констант роста и передачи цепи.

Введение ДМФА уменьшает молекулярный вес, вероятно, из-за передачи цепи через растворитель.

Активность добавок возрастает в ряду (рис. 3): метанол < полимеризация в массе < ДМФА < ГМФА. Этот ряд симбатен донорно-акцептор-

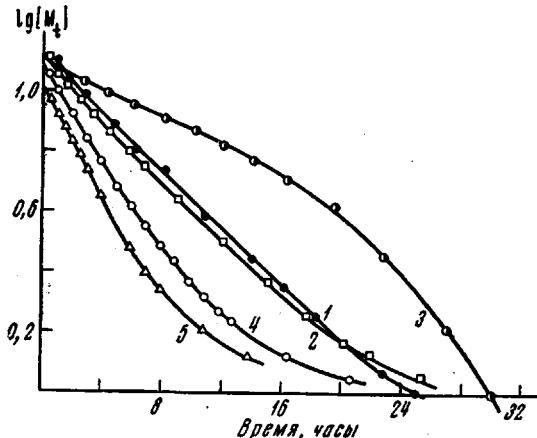


Рис. 2

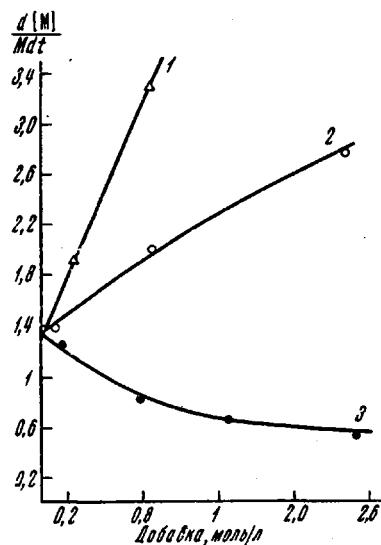


Рис. 3

Рис. 2. Изменение концентрации мономера ( $\lg [M_t]$ ) в процессе полимеризации при  $80^\circ$ . Концентрация метилата калия 0,05 моль/л; добавки:

1 — без добавок; 2 — то же при концентрации  $K^+$  0,014 моль/л и  $95^\circ$ ; 3 — метанол, 0,8 моль/л; 4 — ДМФА, 0,8 моль/л; 5 — ГМФА, 0,8 моль/л

Рис. 3. Влияние добавок на скорость полимеризации ОП:

1 — ГМФА, 2 — ДМФА, 3 — метанол,  $[CH_3OK] = 0,05$  моль/л,  $80^\circ$

ным свойствам добавок. Замедление полимеризации по ходу реакции в массе и с нуклеофильными добавками свидетельствует о превращении части активных центров в неактивные или малоактивные. Существенно, что отклонение от линейной зависимости при введении ГМФА больше, чем при полимеризации в массе (рис. 2), т. е. увеличение сolvатации катиона и приближение процесса к свободно-анионному способствует реакциям превращения активных центров. Дезактивация катализатора наиболее сильно проявляется при низких концентрациях, что влечет за собой увеличение определяемого порядка по катализатору. На рис. 4 приведены данные по зависимости приведенной по мономеру скорости полимеризации от концентрации катализатора, из которых определены порядки по алкоголяту: при полимеризации в массе — 0,75, при полимеризации с добавкой 1,48 моль/л метанола — 0,8 и с добавкой 0,87 моль/л ГМФА — 1.

Для определения состояния активных центров было исследовано изменение электропроводности системы в ходе реакции. Из рис. 5 видно, что электропроводность полимеризующихся систем уменьшается по мере выхода полимера. Это можно связать с ростом вязкости системы и уменьшением подвижности анионов при увеличении молекулярного веса.

Однако величина  $\beta = \eta\chi / \eta_0\chi_0$  (рис. 6), которая согласно правилу Писаржевского — Вальдена должна уменьшаться в ходе реакции из-за роста молекулярного веса аниона, неожиданно возрастает как при полимеризации в массе, так и при полимеризации с метанолом, нивелирующим возрастание концентрации гидроксильных групп к концу процесса. Этот факт можно приписать лишь изменению степени диссоциации

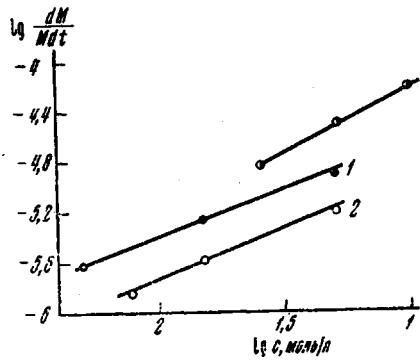


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации оксида пропилена от концентрации катализатора ( $\lg c$ ):

1 — без добавок; 2 — метанол, 1,48 моль/л; 3 — ГМФА, 0,872 моль/л

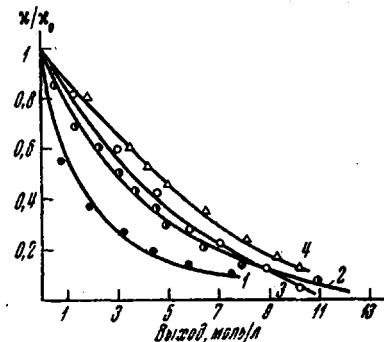


Рис. 5. Относительное изменение электропроводности в процессе полимеризации ОП:

1 — без добавок; 2 — метанол, 2,51 моль/л; 3 — ГМФА, 0,872 моль/л; 4 — ГМФА, 0,244 моль/л;  $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,05$  моль/л,  $80^\circ$

активных центров за счет увеличения кислотности системы. Последнее возможно при превращении алкоголятов в более кислые продукты в результате реакций, природа которых не ясна.

Следовательно данные по электропроводности подтверждают вывод об изменении активности алкоголятов в ходе реакции, полученный на основании кинетических данных.

Начальная электропроводность системы возрастает при введении добавок и зависит от их природы (табл. 2). Из этих данных по формуле  $\chi_0 = ac(\lambda^+ + \lambda^-)$ , где  $\chi_0$  — начальная удельная электропроводность,  $c$  —  $[\text{CH}_3\text{OK}]$ , моль/мл;  $a$  — степень диссоциации,  $\lambda^+$  и  $\lambda^-$  — подвижности катиона и аниона, можно определить приближенно степень диссоциации активных центров. В табл. 2 приведены величины степени диссоциации, рассчитанные в предположении  $\lambda^+ + \lambda^- = 18$  [4]. Однако, по данным [10] следует ожидать для  $\lambda^+ + \lambda^-$  в 3—5 раз большее значение, что соответственно уменьшает степень диссоциации. Поэтому величины  $a$  в табл. 2 определены с точностью до значений  $\lambda^+ + \lambda^-$ .

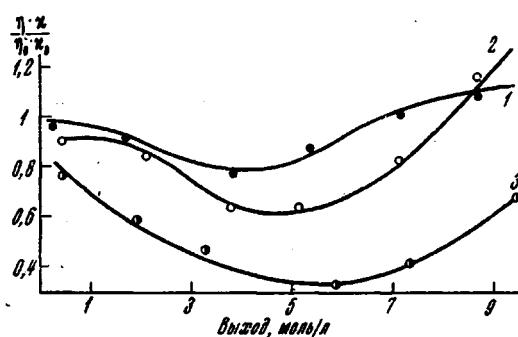


Рис. 6. Изменение величины  $\beta = \eta\chi / \eta_0\chi_0$  при полимеризации ОП в зависимости от концентрации метанола;  $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,05$  моль/л:

1 — без добавки; 2, 3 — метанол, концентрация 1,48 и 2,4 моль/л соответственно

Из полученных величин  $a$  видно, что активные центры частично диссоциированы на ионы, причем диссоциация возрастает по мере введения добавок. В отличие от [4] можно полагать, что при полимеризации оксида пропилена диссоциации подвергаются ионные пары, поскольку, например

с добавлением ГМФА, порядок по катализатору близок к единице, и ассоциация активных центров отсутствует. В [4] при полимеризации окиси этилена в ГМФА найдено, что электропроводность неоднозначно связана с активностью катализатора, в частности электропроводность  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  близки. Это привело авторов [4] к предположению о возможности диссоциации алкоголятов на катионы и анионы, ассоциированные с ионной парой. Отметим, что эти наблюдения ставят под сомнение методику раздельного определения активности анионов ионных пар путем уменьшения

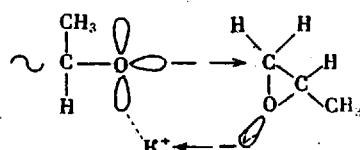
Таблица 2  
Влияние условий на диссоциацию алкоголятов

Добавка	Концентрация добавки, моль/л	Концентрация метилата К, моль/л	Значение начальной удельной электропроводности $\lambda_0 \cdot 10^4$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Степень диссоциации ( $\alpha$ ), %
—	—	0,050	1,5	1,66
—	—	0,015	0,69	2,56
—	—	0,005	0,475	5,30
Метанол	0,15	0,0515	3,24	3,45
»	1,38	0,049	5,6	6,32
»	2,51	0,0515	6,6	7,1
»	1,48	0,015	1,12	4,15
ДМФА	0,105	0,055	1,55	1,57
»	0,89	0,0615	4,1	3,7
»	2,44	0,0515	5,5	5,92
ГМФА	0,7	0,100	10,3	5,73
»	0,87	0,0514	6,45	7,0
»	0,85	0,025	5,6	12,4
»	0,875	0,015	7,2	26,6
»	0,745	0,005	3,88	43,0

концентрации аниона за счет подавления диссоциации с помощью инертного в отношении полимеризации электролита  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  [4], поскольку не исключена ассоциация последнего с ионной парой. Из сопоставления данных по скорости полимеризации и степени диссоциации активных центров (табл. 1, 2) в массе и с добавками ГМФА можно видеть, что при увеличении скорости примерно в два раза степень диссоциации возрастает в 5–10 раз.

При полимеризации окиси пропилена в большом избытке ГМФА (3,5 моль/л) скорость процесса по сравнению с полимеризацией в массе возрастает почти в 40 раз. Значительное различие в диэлектрических свойствах этих систем, неопределенность в значениях  $\lambda^+ + \lambda^-$ , степени диссоциации и ассоциации активных центров не позволяют отнести эти различия только к разности в активностях анионов и ионных пар. Ориентировочно по этим данным активность анионов превышает активность ионных пар на порядок.

Совокупность полученных данных позволяет в некоторой степени определить природу переходного состояния реакции роста цепи. Известно, что присоединение алкоголятов к окиси пропилена в основном происходит через  $\text{CH}_2$  группу [1]. Учитывая тетраэдрическое строение анионного алкоголята и структуру окиси пропилена, переходный комплекс при полимеризации в массе наиболее вероятно имеет структуру четырехчлененного цикла



в котором анион для атаки окиси и связь с катионом использует различные пары электронов. Аналогично кислород окиси также представляет две пары электронов для образования цикла. По этой схеме энергия переходного состояния зависит от энергии взаимодействия катиона с анионом и мономером и, следовательно, константа скорости может иметь экстремальный характер, если связь аниона с катионом не является полностью ионной.

При ионном характере связи переход катиона от атакующего аниона к образующему не имеет потенциального барьера, и активность аниона и ионной пары в большей мере зависит от энтропийных факторов, чем от энергетических, что и определяет в изученной системе малые различия в их активности.

Введение добавок сольватирующих анион или катион ослабляет связь аниона с катионом вплоть до ее диссоциации. Нуклеофильные добавки ГМФА и ДМФА, сольватируя катион, монотонно увеличивают активность катализатора. Спирт при малых концентрациях, сольватируя анион, понижает его активность и, если ассоциация активных центров при полимеризации в массе выражена слабо, уменьшает скорость полимеризации. При больших концентрациях спирта из-за близких условий сольватации атакующего и образующегося анионов скорость реакции снова возрастает, и в пределе приближается к скорости свободно-анионной полимеризации. Эти выводы подтверждают данные табл. 1, из которых видно, что при больших концентрациях ГМФА и метанола скорости сближаются и при полимеризации в метаноле мало зависят от природы щелочного металла. При этом зависимость скорости полимеризации окиси пропилена от концентрации метанола имеет минимум в случае катализа процесса метилатом калия, когда ассоциация активных центров играет относительно малую роль. Метилат лития не инициирует процесс с добавками ГМФА из-за сильной ассоциации катализатора.

### Выходы

1. Исследовано влияние природы добавок на полимеризацию окиси пропилена под действием метилатов калия и лития.

2. Выяснено, что активными центрами при полимеризации являются неассоциированные ионные пары и несколько более активные (примерно на порядок) свободные анионы. Зависимость скорости полимеризации по мономеру и изменение электропроводности свидетельствует о дезактивации активных центров в ходе процесса.

3. Предложена модель переходного состояния, объясняющая сближение величин скоростей полимеризации в присутствии нуклеофильных и электрофильных добавок.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
7 VIII 1969

### Литература

1. G. W. Gee, C. E. Higginson, G. T. Merral, J. Chem. Soc., 1959, 1338, 1345.
2. М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Лакокрасочные материалы и их применение, 5, 89, 1962.
3. К. С. Казанский, А. А. Соловьевников, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, 3/27.
4. J. E. Figueuelo, D. J. Worsfold, Europ. Polymer J., 4, 439, 1968.
5. Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 198, 1966.
6. Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов, Кинетика и катализ, 7, 619, 1966.
7. G. Gee, C. E. Higginson, J. Chem. Soc., 1961, 4298.
8. S. Sakai, I. Ischii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 62, 86, 1959.
9. G. Meijerhoff, U. Moritz, Makromolek. Chem., 109, 143, 1967.
10. M. von Beylen, D. M. Bhattacharyya, J. Smid, M. Swartz, J. Phys. Chem., 70, 197, 1962.

EFFECTS OF ACTIVE ADDITIVES IN ANIONIC POLYMERIZATION  
OF PROPYLENE AXYDE

*N. P. Doroshenko, Yu. L. Spirin*

Summary

Kinetics of propylene oxyde anionic polymerization with potassium methoxyde have been studied in presence of methanol, dimethylformamide (DMFA) and hexamethyl-phosphotriamide (HMPA). HMPA and DMFA accelerate the reaction, ethanol causes retardation. In course of the experiment contraction, electroconductivity and viscosity are simultaneously measured.

---