

УДК 541.64:542.952:547.422

**АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКСИЕЙ ОЛЕФИНОВ.  
КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИ ПРОПИЛЕНА  
В СРЕДЕ МОНОМЕРА**

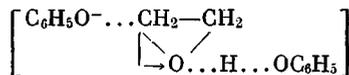
*Г. А. Гладковский, Л. П. Головина, В. С. Штых*

За десять лет, прошедшие с момента опубликования работ Джи по анионной полимеризации оксией олефинов [1], появилось много новых исследований, которые в значительной мере изменили взгляд на механизм полимеризации. Так, согласно Джи, скорость полимеризации окиси пропилена (ОП) определяется лишь концентрацией мономера и катализатора

$$-\frac{d[\text{ОП}]}{dt} = k[\text{ОП}][\text{РОК}],$$

а зависимость скорости от концентрации спирта в системе является следствием изменения диэлектрической постоянной среды.

Пата [2] показал, что скорость реакции взаимодействия окиси этилена (ОЭ) с фенолами под влиянием фенолятов зависит от концентрации фенола в связи с промежуточным образованием комплекса  $[\text{ОЭ} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}]$ , в котором электрофильность углеродного атома выше, чем в исходной окиси. Это облегчает атаку фенолята



Попытка Войтеха [3] распространить эти представления на случай более слабых кислот (алифатических спиртов) не увенчалась успехом. Более того, согласно данным Войтеха, скорость реакции понижается при увеличении концентрации спирта при соотношении алкоголята : спирт более 4. Замедление скорости полимеризации ОЭ на алкогольате калия при введении спирта наблюдал также Лебедев [4]. Несколько другая кинетическая схема была предложена японскими исследователями [5], которые предполагали, что реакция ОЭ со спиртом идет через промежуточное образование комплекса алкогольат—спирт, причем суммарный кинетический порядок реакции равен 3

$$-\frac{d[\text{ОП}]}{dt} = k[\text{ОП}][\text{РОН}][\text{РОК}]$$

Лебедев с сотрудниками исследовал ряд реакций раскрытия окисного цикла и показал, что реакция во всех случаях тримолекулярна, причем один из реагентов обязательно образует в переходном состоянии координационную связь с эпоксидным кислородом [4, 6, 7]. В рамках единого тримолекулярного механизма Лебедев объяснял сложную зависимость скорости реакции алкогольата с окисью алкилена от концентрации спирта двойственным влиянием спирта, который, с одной стороны, замедляет реакцию за счет связывания алкогольата, с другой,—ускоряет за счет координационной связи с окисным кольцом.

Учитывая такие противоречивые литературные данные, мы столкнулись с необходимостью проверки кинетики процесса при составлении математической модели полимеризации в среде мономера применительно к используемым в технологии условиям и концентрациям ОП. В качестве удобного метода измерения скорости полимеризации мы избрали дилатометрию, которая была ранее успешно применена Джи и Войтехом.

## Экспериментальная часть

Исходные материалы. ОП, содержащую менее 0,003% альдегидов в пересчете на ацетальдегид, менее 0,05% ОЭ, менее 0,05% влаги и имеющую кислотное число не более 0,005%, выдерживали над твердой щелочью и переоконденсировали в атмосфере аргона непосредственно перед использованием.

Таблица 1

Показатели форполимера с  $M = 1000$

Щелочной форполимер			Нейтральный форполимер				
основность, % КОН		остаточная ОП, %	H <sub>2</sub> O, %	ОН-групп, %	M, определенный по конечным группам	иодное число, г иода/100 г форполимера	цветность по шкале Гарднера
общая	алкоголят						
1,99	0,11	0,044	0,06	4,98	1020	0,276	4
1,95	0,132	0	0,08	4,81	1060	0,303	4

Форполимер молекулярного веса  $M = 500$  или  $1000$  готовили из ОП и раствора моноглицерата калия в глицерине в автоклаве при давлении до 2 атм. На первой стадии брали такое количество ОП, чтобы  $M$  получаемого продукта был 300, причем ОП загружали всю сразу и вели реакцию при 60°. Затем при 100° постепенно подавали остальную окись в таком количестве, чтобы достигнуть требуемого  $M$ . Концентрацию катализатора подбирали так, чтобы щелочной полиэфир с  $M = 1000$  содержал 2% алкоголята в пересчете на КОН. При необходимости щелочной полиэфир нейтрализовали в водно-метанольном растворе катионитом КУ-2. Показатели форполимера с  $M = 1000$  приведены в табл. 1. Каждую серию опытов проводили на одной и той же партии форполимера.

Полимеры различных  $M$  готовили из форполимера и требуемого количества ОП. Раствор форполимера в мономере под аргоном заливали в ампулы, которые запаивали в вакууме при охлаждении жидким азотом. Запаиванные ампулы выдерживали при 90–100° до полного исчерпания мономера.

Измерение скорости полимеризации проводили в стеклянных дилатометрах объемом до 5 мл, изготовленных из калиброванной трубки с ценой деления 0,02 мл. Во избежание местных перегревов в смеси из-за экзотермичности реакции, диаметр дилатометра не превышал 5–6 мм. Смесь форполимера или полимера нужного  $M$  и ОП заливали в дилатометр под аргоном, запаивали и помещали в термостатированную проточную ячейку, где температуру поддерживали с точностью 0,1°. Изменение объема фиксировали визуально с помощью отсчетного микроскопа с 12,5-кратным увеличением.

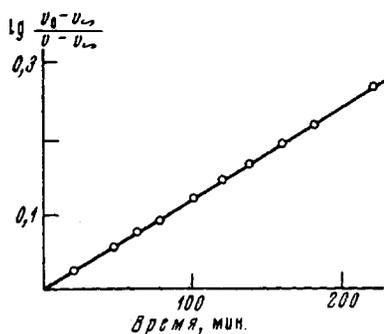


Рис. 1. Изменение объема реакционной смеси во времени при 90°.  $[ROK] = 0,028$ ,  $[ROH] = 0,441$  моль/л.  $M$  исходного форполимера равен 4020

## Результаты и их обсуждение

Наиболее широко распространенные марки простых полиэфиров — триолы с  $M = 3000$ – $5000$  — получают на основе глицерина; при этом первая стадия полимеризации гетерогенна из-за ничтожной растворимости ОП в глицерате калия, однако полиэфир с  $M > 300$  смешивается с окисью во всех отношениях. Это заставило нас использовать в качестве исходных веществ низкомолекулярные полиэфиры, а не глицерин. Расчет на основе дилатометрических данных при невысоких конверсиях проводили по уравнению

$$\ln [(v_0 - v_\infty)/(v - v_\infty)] = k(\tau - \tau_0), \quad (1)$$

где  $v_0$ ,  $v$  и  $v_\infty$  — объемы смеси: исходный, текущий и конечный, соответствующие полному вступлению мономера в реакцию.

Возможность использования этого уравнения базируется на данных Войтеха, который показал [3], что смесь полиэфир — окись подчиняется правилу аддитивности объемов по крайней мере с точностью до 0,5%, что не превышает относительной ошибки дилатометрических измерений.

Полученные нами экспериментальные точки укладываются на прямую в координатах  $\lg [(v_0 - v_\infty)/(v - v_\infty)]$  — время с относительной ошибкой менее 2% (относительная вероятность 0,95) до конверсии 65—70% (рис. 1).

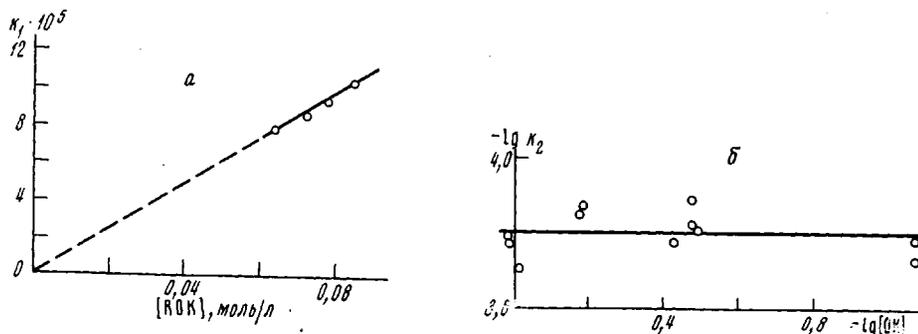


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции первого порядка от концентрации алкоголята в присутствии  $K_2CO_3$  (а) и константы скорости реакции второго порядка от концентрации спирта (б)

При определении порядка реакции по катализатору следует учитывать, что полиэфир обязательно содержит два вида основных веществ: сильноосновные РОК (КОН), карбонат и слабоосновные бикарбонат и карбоксилат калия. Если считать для простоты, что полиэфир содержит только РОК и  $K_2CO_3$ , то, приняв одинаковый порядок по катализаторам, можно записать

$$k = k_a[ROK]^2 + k_k[K_2CO_3]^2, \quad (2)$$

где  $k_a$  и  $k_k$  — константы скорости реакции на алкогольте и карбонате соответственно. Для случая, когда суммарное содержание калия А в реакционной смеси постоянно ( $A = \text{const}$ ), а меняется лишь соотношение алкогольта и карбоната, т. е.



зависимость  $k$  от их соотношения примет вид

$$k = (k_a - k_k)[ROK]^\alpha + k_k[A]^\alpha \quad (3)$$

Чтобы определить вклад обоих видов катализаторов, смесь полиэфира и окиси насыщали различным количеством  $CO_2$  и затем определяли константы первого порядка  $k$  для разных концентраций алкогольта. Результаты опытов приведены на рис. 2, а. Расчет по методу наименьших квадратов дает величину  $k_k[A]^\alpha$ , близкую к нулю ( $0,15 \cdot 10^{-4}$ ), в то время как угол наклона равен константе скорости реакции второго порядка, определенной обычным методом ( $1,4 \cdot 10^{-3}$ ). Отсутствие зависимости скорости реакции от концентрации  $K_2CO_3$  можно объяснить выпадением его из раствора в виде очень тонкой суспензии, что часто удается наблюдать визуально.

Теперь формальный кинетический порядок по алкогольту может быть уточнен

$$\lg k = \lg k_2 + \alpha \lg [ROK] \quad (4)$$

Экспериментальные данные соответствуют величине  $\alpha = 0,97 \pm 0,08$ . Для реакции суммарного второго порядка уравнение (1) принимает вид

$$\ln(v_0 - v_\infty / v - v_\infty) = k_2[ROK]_\infty(\tau - \tau_0), \quad (5)$$

где  $[ROK]_\infty$  — концентрация алкогольта в конце полимеризации. Константа  $k_2$  из уравнения (5), найденная для различных концентраций гидрок-

Зависимость константы скорости реакции от степени превращения ОП (образцы 1—10) и от молекулярного веса полиэфира (образцы 11—23) при 90°

Образец, №	Характеристика исходного форполимера		Концентрации в растворе, моль/л			Константы скорости реакции	
	M, определенный по содержанию OH-групп	Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г полиэфира	ROK	RON	ОП	k <sub>1</sub> · 10 <sup>-5</sup> , сек <sup>-1</sup> (уравнение (1))	k <sub>2</sub> · 10 <sup>-3</sup> , л/моль · сек (уравнение (5))
1	1020	0,50	0,046	0,520	10,6	7,57	1,64
2	1020	0,50	0,046	0,520	10,6	7,11	1,54
3	1020	0,50	0,048	0,515	10,6	6,90	1,43
4	1020	0,50	0,048	0,515	10,6	7,24	1,50
5	2020	0,35	0,041	0,565	7,95	5,98	1,45
6	2020	0,35	0,041	0,565	7,95	5,94	1,44
7	3170	0,72	0,040	0,572	4,97	5,99	1,48
8	3170	0,72	0,040	0,572	4,97	5,93	1,47
9	3540	1,07	0,048	0,625	3,08	6,74	1,41
10	3540	1,07	0,048	0,625	3,08	6,89	1,44
11	1020	0,50	0,177	1,75	5,27	26,1	1,47
12	1020	0,50	0,177	1,75	5,27	24,1	1,36
13	2020	0,35	0,086	1,00	5,54	11,1	1,29
14	2020	0,35	0,086	1,00	5,54	12,1	1,40
15	3170	0,72	0,040	0,57	4,97	5,99	1,49
16	3170	0,72	0,040	0,57	4,97	5,93	1,47
17	4020	1,28	0,028	0,44	5,05	4,66	1,68
18	4020	1,28	0,028	0,44	5,05	4,15	1,49
19	500	0,18	0,380	5,74	1,07	53,2	1,41
20	1480	0,27	0,081	1,88	0,86	10,6	1,31
21	2010	0,38	0,064	1,33	1,20	8,85	1,38
22	2370	0,70	0,049	1,14	1,08	6,20	1,26
23	2370	0,70	0,049	1,14	1,08	7,17	1,46

сильных групп в смеси, позволяет определить формальный кинетический порядок реакции по спиртовым группам. Для этого были определены константы скорости реакции второго порядка для смесей, отличающихся по концентрации гидроксильных групп

$$\lg k_2 = \lg k_3 + \beta \lg [\text{RON}] \quad (6)$$

На рис. 2, б приведена зависимость  $\lg k_2$  от  $\lg [\text{RON}]$ ; тангенс угла наклона прямой  $\beta$  равен  $-0,08 \pm 0,03$ , что однозначно указывает на отсутствие влияния гидроксильных групп на скорость реакции в исследованном интервале концентраций (0,4—2,0 моль/л) при соотношении спирт : алкогольят более 10.

В табл. 2 приведены данные по определению скорости реакции при 90° для случаев полимеризации на полимерах с разными  $M$  до одного и того же конечного молекулярного веса при одинаковой концентрации окиси. Найденные константы скорости совпадают с высокой точностью [ $k = (1,46 \pm \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$ ] (степень вероятности 0,95), что дополнительно указывает на независимость константы скорости от концентрации мономера в растворе (5—80%), молекулярного веса полиэфира (1000—4500) и концентрации концевых гидроксильных групп (0,4—2,0 моль/л) в системе.

Чтобы использовать dilatометрические данные при расчетах в области глубоких конверсий, необходимо ввести поправку на изменение плотности образующегося полиэфира. Зависимость плотности  $d$  нейтрального полиэфира от его  $M$  при 90° удается выразить следующим уравнением:

$$d_n = \frac{M_n}{aM_n + b}, \quad (7)$$

где  $a = 1,051 \pm 0,0008$ ,  $b = 19,0 \pm 1,3$ .

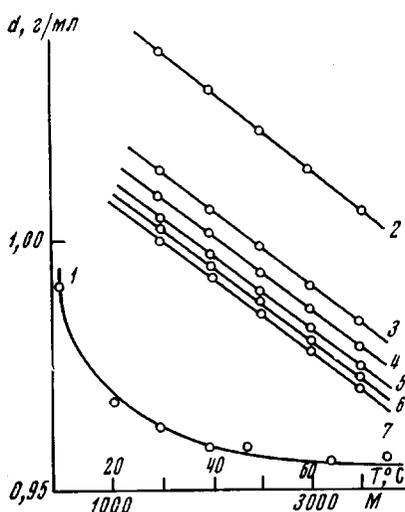


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $d$  полиэфиров от  $M$  (1) при  $90^\circ$  и от температуры (2—7) для полиэфиров с  $M = 500$  (2); 1040 (3); 2010 (4); 2370 (5); 3190 (6) и 3760 (7)

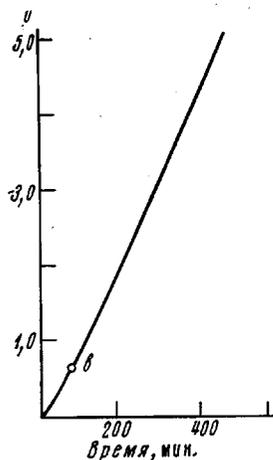


Рис. 4

Рис. 4. Кривая для определения константы скорости реакции из дилатометрических данных по уравнению (10) для случая полимеризации ОП при  $90^\circ$ ;  $y = (v_0 - v) + d \ln (v_0 - D) / (v - D)$ ,  $[\text{РОК}] = 0,032$ ;  $[\text{РОН}] = 0,430$ ;  $[\text{ОП}] = 11,8$  моль/л

Совпадение экспериментальных и расчетных данных показано на рис. 3, где кривая 1 построена в соответствии с уравнением (7). В этом случае зависимость объема смеси от конверсии записывается простым выражением

$$v = BN_{\text{оп}} + D, \quad (8)$$

где  $N_{\text{оп}}$  — число молей непрореагировавшей ОП в смеси;

$$B = 58 \left( \frac{1}{d_{\text{оп}}} - a \right), \quad D = v_{\text{кт}} + b \frac{G_0^{\text{п}}}{M_0} + aG_0,$$

где  $a$ ,  $b$  — константы из уравнения (7),  $G_0^{\text{п}}$  — вес исходного полимера,  $M_0$  — молекулярный вес исходного полимера,  $G_0$  — суммарный вес полимера и ОП. Величина  $D$  эквивалентна  $v_\infty$ , но она может быть получена расчетным путем, что упрощает дилатометрические измерения.  $v_{\text{кт}}$  — условный объем катализатора, рассчитанный из веса катализатора  $G_{\text{кт}}$  (в пересчете на КОН) и кажущейся плотности катализатора, которая была найдена нами из зависимости плотности щелочного полиэфира от содержания катализатора,  $v_{\text{кт}} = G_{\text{кт}}/2,052$ .

Скорость полимеризации с учетом изменения объема будет определяться уравнением

$$-\frac{1}{v} \frac{dN_{\text{оп}}}{d\tau} = k \frac{N_{\text{оп}}}{v} \cdot \frac{N_{\text{РОК}}}{v} \quad (9)$$

Подставив (8) в (9), после интегрирования получим

$$(v_0 - v) + D \ln \frac{v_0 - D}{v - D} = kN_{\text{РОК}}(\tau - \tau_0) \quad (10)$$

Однако экспериментальные данные укладываются на прямую в координатах, соответствующих уравнению (10), только после достижения полимером  $M = 1000$  (рис. 4, точка в), и константа скорости реакции продолжает расти, хотя и незначительно, с конверсией. Это отклонение от ли-

нейности не удается обнаружить в опытах, моделирующих отдельные стадии процесса, где начальная скорость реакции определяется для различных исходных условий (табл. 2) и где оно максимируется разбросом в определении константы скорости для отдельных опытов. Неполное соответствие кинетических данных при глубокой конверсии уравнению второго порядка связано, вероятнее всего, с отклонением смеси от аддитивности. Оно не препятствует использованию полученного уравнения для расчетов процесса полимеризации ОП, поскольку отклонение от линейности не выходит за пределы точности определения константы скорости реакции.

Энергия активации реакции, найденная в интервале температур 70–95°, равна  $21,4 \pm 1,6$  ккал/моль и  $k_0 = 9,94 \cdot 10^8$  л/моль·сек (степень вероятности 0,95) (рис. 5). Это значение несколько выше, чем приведено у Джи [1], однако как условия опытов, так и вид катализатора в его опытах отличаются от используемых в настоящем исследовании.

Полученное нами формально-кинетическое уравнение второго порядка возвращает нас к представлениям, высказанным еще Бойдом [8]. Кажущееся противоречие между нашими результатами и выводами Пата [2] и Лебедева [6] об участии спирта в реакции может быть объяснено тем, что ускоряющий эффект спирта за счет протонизации окиси компенсируется замедляющим эффектом из-за связывания алкоголята.

#### Выводы

1. Кинетика полимеризации окиси пропилена в среде мономера под влиянием алкоголятов полимерных спиртов исследована dilatометрическим методом.

2. Показано, что скорость реакции соответствует уравнению второго порядка и не зависит ни от концентрации гидроксильных групп, ни от молекулярного веса полимера при молярном соотношении спирт : алкогольт более 10.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
16 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, W. C. E. Higginson, K. J. Taylor, H. W. Trenholme, J. Chem. Soc., 1961, 4298.
2. F. Patat, Makromolek. Chem., 37, 1, 1960.
3. B. Wojtech, Makromolek. Chem., 66, 180, 1963.
4. Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 198, 1966.
5. S. Sakai, J. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Engng Sec., 61, 1473, 1958.
6. Н. Н. Лебедев, В. Ф. Швец, Кинетика и катализ, 6, 782, 1965.
7. Н. Н. Лебедев, К. А. Гуськова, Кинетика и катализ, 5, 446, 1964.
8. D. Boyd, E. Marle, J. Chem. Soc., 110, 2117, 1914.

#### ANIONIC POLYMERIZATION OF ALKYLENE OXIDES. POLYMERIZATION KINETICS OF PROPYLENE OXIDE IN THE MONOMER MEDIUM

G. A. Gladkovskii, L. P. Golovina, V. S. Shtykh

#### Summary

A dilatometric study has been made of the polymerization kinetics of propylene oxide in the presence of potassium alcoholates in a homogeneous system. The reaction is shown to be described by a 2-nd order equation, the polymerization rate constant being independent of the monomer and alcohol concentrations and the molecular weight of polyether. The absence of any effect of alcohol at the alcohol / alcoholate ratio greater than 10 is explained by the mutual compensation of the accelerating and retarding effects of hydroxyl groups.

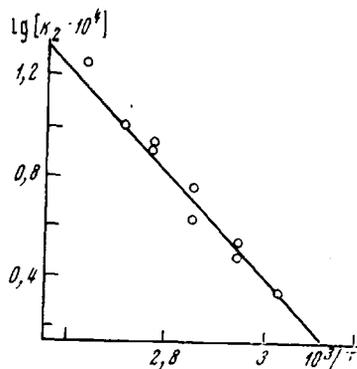


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации окиси пропилена от обратной температуры при  $[ROK] = 0,094$ ;  $[ROH] = 1,01$  моль/л