

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 6

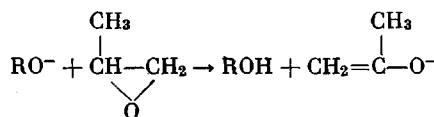
УДК 541.64:547.422

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА**

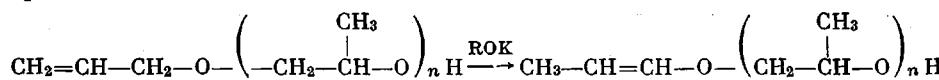
**Г. А. Гладковский, Л. П. Головина, Г. Ф. Веденеева,
В. С. Лебедев**

Вопросу строения и механизму образования двойных связей C=C при получении простых полиэфиров посвящено большое число работ, поскольку содержание ненасыщенности в олигомере окиси пропилена (ОП) является одним из важнейших показателей готового продукта и оказывает существенное влияние на свойства полиуретанов, получаемых на его основе. Деж [1], изучая ИК-спектры полипропиленгликоля, показал, что полиэфир содержит два вида ненасыщенности: аллильные и *цис*-пропенильные группы. Принятый в настоящее время механизм их образования был предложен Саймонсом [2], который обратил внимание на повышенную кислотность водородов метильной группы ОП.

Этот механизм был убедительно подтвержден в работах [3, 4], где показано, что при замене водорода CH₃-группы ОП на дейтерий скорость образования ненасыщенности уменьшается (положительный изотопный эффект ~2). *Цис*-пропенильная ненасыщенность обнаруживается ИК-спектроскопически в полиэфире только донейтрализации вследствие легкости гидролиза пропениловых эфиров. Механизм образования пропениловых эфиров, по мнению Саймонса [2] и Шнейдера [5], состоит в изомеризации аллиловых эфиров под влиянием щелочных агентов. Альтернативный механизм предлагал Джি [6], согласно которому наряду с атакой на метильную группу алкоголят-ион может отрывать третичный водород от ОП



Присутствие изопропенилового эфира, который должен был бы образоваться при этом, не удалось доказать. Предположение Саймонса [2] об обратимой равновесной реакции изомеризации аллилового эфира в *цис*-пропениловый, как показал Стейнер [3], необосновано, и постоянство соотношения аллильных и пропенильных групп в полиэфире обусловлено зависимостью скорости изомеризации аллиловых эфиров от длины полимерной цепи. При увеличении степени полимеризации *n* в полиэфирах константа скорости изомеризации проходит через максимум при *n* = 3



Кинетику реакции передачи цепи изучал полуколичественно Саймонс [2] в условиях постепенной подачи ОП и Джি [6] при полимеризации в массе. При 70° скорость реакции передачи составляет 1,3% от скорости полимеризации [6], а энергия активации на 7,5 ккал/моль больше. Стейнер [3] нашел, что при полимеризации на твердой KOH скорость реакции передачи в 5000 раз меньше реакции роста.

Эти противоречивые данные получены в условиях, далеких от используемых практически, и, таким образом, кинетика реакции передачи цепи требовала уточнения.

Экспериментальная часть

Исходный форполимер молекулярного веса 500 и 1000 получали из глицерина и ОП методом [7]. Изменяя концентрацию исходного катализитического раствора (раствор моноглицерата калия в глицерине), получали форполимеры с разным соотношением алкоголятных и гидроксильных групп при том же молекулярном весе. ОП вы-

держивали над твердой KOH и переконденсировали в инертной атмосфере непосредственно перед использованием.

Смесь форполимера и ОП заданного состава готовили, переконденсируя ОП в соуд, содержащий навеску форполимера. Соотношение форполимера и ОП подбирали так, чтобы реакционная смесь содержала требуемое количество OH-групп, причем, исходя из форполимеров с различным содержанием алкоголята калия, таким образом можно было получить смеси, имеющие различную концентрацию алкоголята при практически равной концентрации спиртовых групп.

Полученный раствор анализировали на содержание влаги, карбонатной и алкоглютной щелочи, после чего разливали в специальные ампулы в токе аргона. Ампулы запаивали и помечали в термостат; после выдержки ампулу вскрывали и определяли конверсию, отгоняя непрореагировавший мономер. Навеску полизфира растворяли в метаноле, нейтрализовали катионитом КУ-2 и после отделения катионита определяли в фильтрате содержание ненасыщенности (иодное число) по методу Кауфмана.

Результаты и их обсуждение

Иодное число простого полизфира существенно зависит от степени окисленности продукта в процессе получения. Однако при проведении полимеризации в достаточно чистых условиях иодное число растет главным образом за счет реакции передачи цепи на мономер. Пропенильная ненасыщенность, которая может быть определена по поглощению при 730 см^{-1} в ИК-спектре продукта по нейтрализации, в наших условиях составляет лишь небольшую долю от иодного числа, и ее можно пренебречь.

Полученные полизфирные должны содержать, по крайней мере, три рода макромолекул: а) триолы, получающиеся в результате полиприсоединения ОП к глицерину; б) диолы, возникающие за счет полиприсоединения ОП

Таблица 1

Свойства полизфиров, полученных при полимеризации в массе

Мол. вес		Концентрация в исходной смеси, г.экв/кг			Содержание C=C-связей $\cdot 10^2$, г.экв/кг		
найдено		вычисле-но	[ОП]	[РОН]	[N] $\cdot 10^2$	найдено	вычислено по уравне-нию
по кон-цепевым группам	данные из эбуллио-скопии		(3)	(6)			
1940	Нет данных	2000	8,62	1,5	0,7	0,5	5,5
2740	2500	3000	11,5	1,0	0,47	3,35	7,8
3600	3200	5000	13,8	0,60	0,28	7,45	9,6
4100	3800	7000	14,7	0,43	0,2	10,3	10,4
4000	3700	10000	15,5	0,30	0,14	14,8	11,0
							15,5

к воде, присутствия которой полностью избежать не удается, особенно на стадии приготовления форполимера; в) моноолы, образующиеся полиприсоединением ОП к аллиловому спирту (последний получается в результате реакции передачи цепи на ОП).

Если пренебречь присутствием диолов и считать, что полизфир состоит только из триолов и моноолов, то, зная содержание OH-групп в исходном реакционном растворе и иодное число в готовом полизфире, можно рассчитать среднечисленный молекулярный вес по концевым группам (табл. 1). При этом мы пренебрегаем не только диолами, присутствующими в форполимере, но и образующимися из воды, количество которой в реакционной системе не ниже 0,03 %. Поэтому достаточно хорошее совпадение рассчитанного и найденного эбуллиоскопически среднечисленных молекулярных весов позволяет предполагать, что при полимеризации отсутствуют другие реакции, приводящие к увеличению числа макромолекул, и иодное число может быть использовано как мера реакции передачи цепи.

Если исходить из общепринятого механизма образования аллильной ненасыщенности и бимолекулярной реакции роста [7], то

$$d[N] / d\tau = k_4 [ROK][OP] \quad (1)$$

$$-d[OP]d\tau = k_2 [ROK][OP], \quad (2)$$

где $[N]$ — концентрация двойных связей в растворе, рассчитанная, исходя из иодного числа, k_4 — константа скорости передачи цепи, k_2 — константа

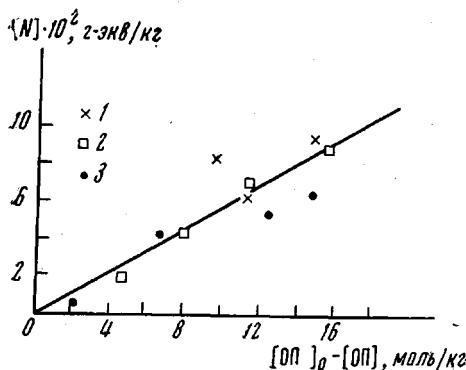


Рис. 1

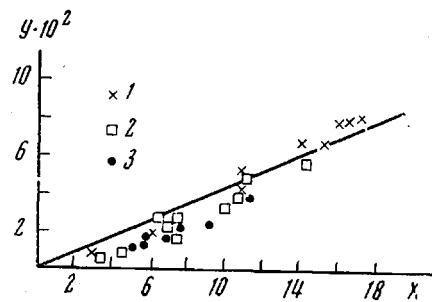


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации двойных связей в реакционной смеси с конверсией при 90°. Концентрация катализатора, моль/1000 г: 1 — 0,057, 2 — 0,034, 3 — 0,016

Рис. 2. Определение константы передачи цепи на мономер по уравнению (6):

$$y = [ROH]_0 ([N] - [N]_0) + \frac{([N] - [N]_0)^2}{2}, \quad X = [OP]_0 (A + B[OP]_0) - [OP] (A + B[OP]).$$

Вычисленный молекулярный вес: 1 — 7000, 2 — 5000, 3 — 3000

скорости роста, $[ROK]$ — концентрация алкоголята калия. Разделив (1) на (2), получим после интегрирования

$$[N] - [N]_0 = C_m ([OP]_0 - [OP]), \quad (3)$$

где $C_m = k_4 / k_2$ — константа передачи цепи на мономер, $[N]_0$ и $[OP]_0$ — исходные концентрации двойных связей и ОП в реакционной смеси соответственно.

Исходя из нейтрального и щелочного форполимеров молекулярного веса 500, мы подготовили смеси их с ОП с таким расчетом, чтобы молекулярный вес готового полимера в отсутствие реакции передачи составил 7000. Скорость нарастания иодного числа в реакционной смеси оказалась линейно связанной с конверсией, и величина C_m , как и следует из уравнения (3), действительно не зависит от концентрации алкоголята (рис. 1). Довольно большой разброс экспериментальных точек на рис. 1 ($C_m = 0,006 \pm 0,001$) связан с определением конверсии весовым методом и определением иодного числа с предварительной нейтрализацией. Дополнительным источником ошибок может быть унос низкомолекулярных эфиров аллилового спирта при отгонке мономера в вакууме.

Не все полученные результаты, однако, согласуются с уравнением (3). Так, согласно уравнению (3), иодное число в полиэфире практически не должно зависеть от молекулярного веса. В табл. 1 приведены некоторые свойства полиэфиров, полученных из одного и того же форполимера, разбавленного различным количеством ОП так, чтобы при вступлении всей окиси в реакцию молекулярный вес продукта составил от 2000 до 10000 (без учета реакции передачи на мономер). Видно, что иодное число растет с увеличением молекулярного веса полиэфира (точнее с увеличением соотношения $[OP] / ([ROK] + [ROH])$), рассчитанное, исходя из приведен-

ной выше величины C_m , иодное число соответствует экспериментальным данным только в случае, когда состав реакционной смеси соответствовал использованному для определения C_m (расчетный молекулярный вес 7000). Еще более убедительные результаты получены при определении зависимости иодного числа от конверсии для исходных смесей различного состава: для каждой смеси получена линейная зависимость, но величина C_m оказалась тем больше, чем меньше концентрация ROH в системе.

Саймонс [2] при постепенной подаче ОП обнаружил, что содержание ненасыщенных групп в полиэфире увеличивается быстрее, чем растет молекулярный вес. Автор объяснил это тем, что при росте объема падают концентрации алкоголята и гидроксильных групп. Если принять, что реакция передачи цепи второго, а реакция роста третьего порядка, то замедление реакции роста должно происходить быстрее. Однако для данных конкретных условий нами было показано [7], что формально-кинетический порядок реакции полимеризации равен двум и, таким образом, экспериментальные данные соответствуют следующему формально-кинетическому уравнению скорости реакции передачи на мономер

$$\frac{d[N]}{d[ОП]} = \frac{k_4}{k_2} \frac{1}{[ROH]^\alpha} \quad (4)$$

Допустим в первом приближении, что $\alpha = 1$, а объем реакционной смеси V может быть рассчитан по правилу аддитивности

$$V = G / d_{пэ} + G_{оп} (1 / d_{оп} - 1 / d_{пэ}),$$

где G и $G_{оп}$ – вес смеси и ОП в смеси, а $d_{пэ}$ и $d_{оп}$ – плотности полиэфира и ОП соответственно.

Тогда в дифференциальной форме зависимость иодного числа реакционной смеси от конверсии мономера с учетом изменения объема запишется в виде

$$\frac{dN}{d[ОП]} = C_m \frac{1}{[ROH]} \quad (5)$$

и после интегрирования

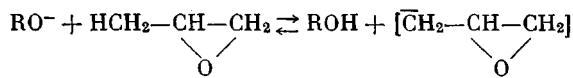
$$[ROH]_0 ([N] - [N]_0) + ([N] - [N]_0)^2 / 2 = C_m \{ [ОП]_0 (A + B[ОП]_0) - [ОП] (A + B[ОП]) \} \quad (6)$$

$A = 1000 / d_{пэ}$, $B = 29 (1 / d_{оп} - 1 / d_{пэ})$. Если по зависимости $[N]$ от $([ОП]_0 - [ОП])$ данные опытов пересчитать по уравнению (6), то все точки ложатся на одну прямую (рис. 2), а C_m , рассчитанная по методу наименьших квадратов для 110° , равна $(4,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$ л/моль. Большой разброс экспериментальных точек не позволяет уточнить величину α в уравнении (4), поэтому мы повторили серию экспериментов, аналогичную описанной в табл. 1 с той разницей, что процесс доводили до полного исчерпания мономера (табл. 2). При этом отпадала необходимость отгонки мономера в вакууме, что исключало потерю низкомолекулярных ненасыщенных соединений при отгонке. Хорошее совпадение величин C_m для различных смесей подтвердило обратную пропорциональную зависимость величины константы передачи цепи от концентрации спиртовых групп. Аналогично были получены величины C_m для нескольких температур и на основании этих данных определена кажущаяся энергия активации для константы передачи на мономер – $14,4 \pm 2,0$ ккал/моль. С учетом определенной ранее величины энергии активации реакции полимеризации это означает, что энергия активации реакции передачи на мономер составляет около 35 ккал/моль. Из этих данных можно рассчитать величину иодного числа полиэфиров различного молекулярного веса.

Как видно из табл. 1, совпадение экспериментальных и расчетных данных вполне удовлетворительное. Таким образом, описанные выше резуль-

таты показывают, что полученное нами формальное уравнение (6) хорошо описывает процесс передачи цепи на мономер при щелочной полимеризации ОП.

Характер влияния гидроксильных групп на реакцию передачи можно было бы объяснить обратимостью атаки алкоголята на метильную группу ОП



В этом случае при замене ROH в системе на ROD дейтерий должен был появиться в метильной группе мономера и полимера. Для проверки это-

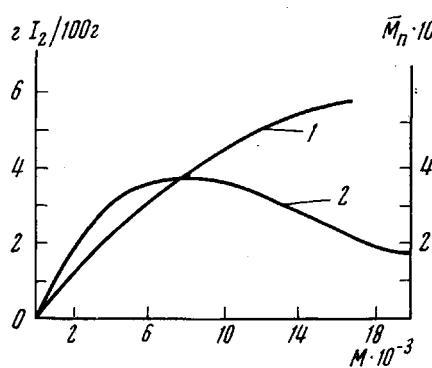


Рис. 3

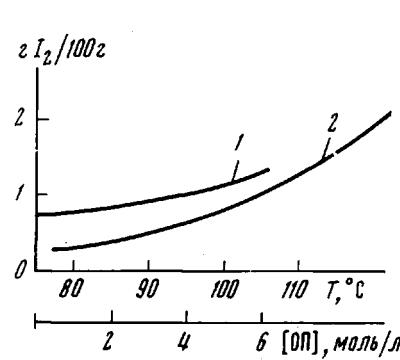


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость иодного числа (1) и среднечисленного молекулярного веса триопла (2) от вычисленного молекулярного веса для разовой загрузки ОП при 100° и $M_0 = 270$

Рис. 4. Зависимость иодного числа при постепенной подаче ОП от стационарной концентрации ОП при 100° (1) и температуры при [ОП] = 2 моль/л (2); $M_0 = 270$, $M_{\text{выч}} = 3000$

го предположения мы получили полимер из ОП на D₂O + KOD, который нейтрализовали и этерифицировали трифторуксусным ангидридом. ИК-спектр этого полимера, снятый относительно точно такого же полимера, полученного на H₂O + KOH, не имеет сколько-нибудь заметного поглощения в области валентных колебаний С – Д. По сообщению Шнейдера [5], Тейлор также не смог обнаружить миграцию трития в мономер при полимеризации ОП в присутствии тритиевой воды.

Таблица 2

Зависимость C_m от [ROH] при 95°

Концентрация в исходной смеси, моль/кг			Мол. вес (вычисле-но)	Иодное число, $\text{g}/100 \text{ г}$	C_m по уравне-нию (6), $\text{л}/\text{моль}$
[ROH]	[РОК] · 10	[ОП] ₀			
0,96	0,43	11,0	3000	1,04	0,28
0,65	0,29	13,0	4000	1,47	0,25
0,53	0,24	13,8	5000	1,98	0,26
0,45	0,20	14,3	6000	2,28	0,26
0,39	0,18	14,7	7000	2,25	0,22

Другое возможное объяснение состоит в том, что спирт, связывая алкоголят водородными связями, понижает его нуклеофильную активность, причем этот эффект компенсируется ускорением за счет протонирования кислородного атома ОП. Маловероятно, однако, чтобы такое специфическое влияние среды сводилось к целочисленному коэффициенту в формаль-

ло-кинетическом уравнении (5). Для выяснения этого вопроса необходимо, по нашему мнению, обратиться к полимеризации в растворителях при низкой концентрации спиртовых групп.

Пользуясь выведенным кинетическим уравнением и численными значениями константы передачи на мономер, мы рассчитали влияние реакции передачи на свойства полиэфира при полимеризации в блоке (рис. 3), т. е. когда всю необходимую ОП сразу вводили в реакцию, и при постепенной подаче мономера, когда концентрация ОП в системе все время остается постоянной (рис. 4). Эти данные качественно, а в большинстве случаев и количественно, подтверждаются результатами синтеза полиэфиров в опытно-промышленном масштабе. Наиболее примечательный вывод из определения кинетики полимеризации и передачи цепи состоит в том, что, с точки зрения влияния на иодное число полиэфира, ускорение процесса полимеризации за счет повышения температуры или давления вызывает рост иодного числа полиэфира, и только увеличение концентрации алкоголята не влияет на содержание ненасыщенных групп в полимере.

Выводы

1. Исследована кинетика реакции передачи на мономер при анионной полимеризации окиси пропилена в гомогенной системе.

2. Показано, что концентрация двойных связей в реакционном растворе линейно растет с конверсией, причем скорость образования двойных связей не зависит от концентрации катализатора, но уменьшается при росте концентрации спирта.

3. На основании полученных данных рассчитана зависимость иодного числа и молекулярного веса полиэфира от условий полимеризации и показано, что для понижения содержания ненасыщенных групп в полиэфире процесс необходимо проводить при низкой температуре, компенсируя уменьшение константы скорости реакции увеличением концентрации катализатора.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. T. Dege, R. L. Harris, J. S. McKenzie, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3374, 1959.
2. D. H. Simons, J. J. Verbanc, J. Polymer Sci., 44, 303, 1960.
3. E. S. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Trucks, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4678, 1964.
4. C. C. Price, W. H. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1773, 1961.
5. W. H. Snyder, K. J. Taylor, Trans. N. Y. Acad. Sci., 24, 341, 1962.
6. G. Gee, W. C. E. Higginson, J. Chem. Soc., 1961, 4298.
7. Г. А. Гладковский, Л. П. Головина, В. С. Штык, Высокомолек. соед., A14, 1174, 1972.

KINETICS OF THE CHAIN TRANSFER REACTION IN ANIONIC POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE

G. A. Gladkovskii, L. P. Golovina, G. F. Vedeneeva,
V. S. Lebedev

Summary

The investigation of the rate of formation of unsaturated bonds in polyether during anionic polymerization of propylene oxide has shown that the iodine number value of the reaction mixture is proportional to the conversion at constant hydroxyl groups concentration in the system. However, the rate of increase of the iodine number varies in inverse proportion to the alcohol groups concentration. The value of the constant of chain transfer to monomer has been determined and the difference in the activation energies of the chain propagation and transfer reactions has been found to be 14.4 Kcal/mole. The number average molecular weight and the iodine number of polyether, calculated from the constants found coincide with the experimental values. The dependences of the iodine number of polyether on the polymerization conditions and given molecular weight have been calculated.