

УДК 541.64:547.422

О ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ

*Кнопп Х., Гладковский Г. А., Петракова Е. А.,
Пенцель У., Вахтина И. А., Лебедев В. С.*

Фракционированием по составу и ММ полиоксипропиленполиолов, полученных полиприсоединением окиси пропилена к раствору глицерата калия в глицерине, показано, что нейтральный полизэфир содержит два типа диолов, один из которых образуется из воды и окиси пропилена, а другой – при гидролизе *цис*-пропенильных групп моноола. Количество второго типа диолов соответствует содержанию *цис*-пропенильных групп в щелочном полизэфире. Показано, что содержание ОН-групп в нейтральном полизэфире равно сумме ОН-групп глицерина, воды, аллилового спирта, образующегося при передаче цепи на окись пропилена, и удвоенного количества *цис*-пропенильных групп в щелочном полизэфире. Это количественно подтверждает известный механизм передачи цепи на мономер при анионной полимеризации окиси пропилена и показывает, что эта реакция является единственным источником образования новых ОН-групп при полимеризации.

Процесс анионной полимеризации окиси пропилена продолжает привлекать внимание исследователей во всем мире уже более 30 лет. Это вызвано тем, что производство олигомеров окисей алкиленов, и прежде всего окиси пропилена, для нужд полиуретановой промышленности продолжает расти быстрыми темпами. Важными характеристиками полиоксипропиленполиолов, интенсивно исследуемых в последнее время, являются ММР и распределение по типам функциональности, которое, как было показано [1], может оказывать существенное влияние на свойства полиуретанов, получаемых из полиолов.

В настоящей работе описаны некоторые особенности ММР и распределения по типам функциональности полиоксипропиленполиолов, которые достаточно четко проявляются в продуктах относительно высокого среднего эквивалентного веса.

Окись пропилена сушили над гидридом кальция, перегоняли и хранили над щеолитом. Содержание влаги по Фишеру менее 0,01%.

Раствор глицерата калия в глицерине получали растворением KOH с последующей сушкой в вакууме при 110°; остаточное содержание влаги по Фишеру <0,3%.

Полимеризацию осуществляли в лабораторном автоклаве с мешалкой при постепенном прибавлении окиси пропилена к реакционной смеси при температуре 90–120° (в различных опытах) и давлении до 0,4 MPa.

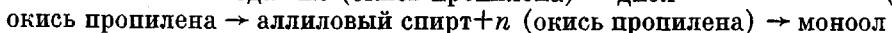
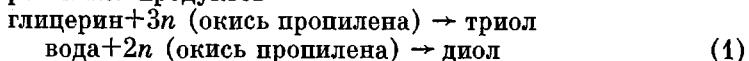
Нейтрализацию проводили в стеклянной колбе с мешалкой в водно-метанольном растворе при перемешивании с избытком катионита 2 час при 65°. Катионит отделяли и полизэфир сушили в вакууме до остаточного содержания влаги по Фишеру <0,1%.

Анализ. Концентрацию гидроксильных групп определяли методом фтализирования [2], содержание двойных связей – по Кауфману [3]. Щелочной полизэфир перед анализом обрабатывали газообразным CO₂ и осадок отделяли.

Количественную тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках 12×18 см, покрытых слоем силикагеля КСК с 5% гипса (толщина слоя 500 мкм). Образцы в растворе ацетона наносили в виде полосы вдоль длиной стороны пластины. Для разделения использовали систему насыщенная водой этилацетат – метилэтилкетон в объемном соотношении 85 : 15. Отдельные фракции выделяли после разделения экстракцией и в них определяли ММР методом ГПХ на приборе фирмы

«Вотерс» с системой стирогелевых колонок, откалиброванных по образцам полипропиленгликоля. Подробнее эти методики описаны в работах [4, 5].

При полиприсоединении окиси пропилена к полиатомному спирту, например глицерину, под влиянием алкоголята полиатомного спирта возможно образование трех типов продуктов



Согласно этой простейшей схеме, простой полизэфир на основе глицерина представляет собой смесь триола, диола и моноола с соотношением ММ ~3:2:1 при условии, что все концевые гидроксильные группы эквивалентны и окись пропилена присоединяется к ним с одинаковой скоростью.

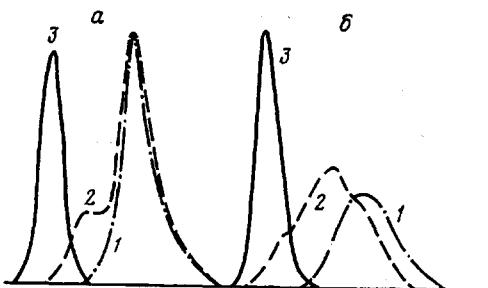


Рис. 1. Гель-хроматограммы моноола (1), диола (2) и триола (3) образцов Л-20 (а) и Л-50 (б)

Содержание OH-групп в полизэфире должно быть равно сумме количеств взятых гидроксильных групп в виде глицерина и воды (щелочи) плюс вновь образовавшиеся гидроксили. Последняя величина эквивалентна количеству двойных связей в полизэфире. Количество моноола (или содержание двойных связей в полизэфире) тем выше, чем больше взято окиси пропилена на 1 моль исходного полиатомного спирта при прочих равных условиях [6].

Для количественного подтверждения этой зависимости нами были исследованы специально синтезированные полизэфиры с высокой долей моноолов. Такие полизэфиры получали при добавлении 60–300 молей окиси пропилена на каждую гидроксильную группу исходного полиатомного спирта (в типичных промышленных процессах эта величина не превышает 35). Полизэфиры были расфракционированы по типу функциональности и в каждой фракции определено ММР. Гель-хроматограммы отдельных фракций приведены на рис. 1. Данные анализа и некоторые расчетные величины сведены в табл. 1.

Рассмотрим, как полученные результаты соответствуют самой простой схеме анионного полиприсоединения окиси пропилена — схеме (1).

1. Из величины концентрации гидроксильных групп в полизэфире (графа 4 табл. 1) можно рассчитать средний эквивалентный вес $\bar{E}_{\text{он}}$ (графа 7), откуда, зная содержание C=C (графа 5), легко рассчитать содержание моноола (графа 10). Эта величина, как видно из табл. 1, довольно хорошо совпадает с найденным значением (графа 9). Более того, рассчитанная доля моноола всегда несколько выше найденной, что соответствует простейшей схеме (1), так как аллиловый спирт постепенно образуется в ходе реакции и не успевает присоединить такое же количество молей окиси пропилена, как гидроксили глицерина. Действительно, ММ (графа 8), найденная для моноола, значительно меньше $\bar{E}_{\text{он}}$ (графа 7). Если для расчета содержания моноола взять экспериментально найденное значение ММ моноола, то совпадение расчетной и экспериментальной величин гораздо лучше (графа 11).

2. Доля диола, рассчитанная из количества воды, внесенной в систему при полимеризации (графа 14), всегда существенно ниже найденного значения (графа 13).

Таблица 1

Данные фракционирования полизифиров

Образец *	$\frac{[\text{ОП}]}{[\text{ОН}]}$ **	Концентрация, мг-экв/г				$\bar{\text{O}}\text{H}$	Характеристикаmonoольной фракции			Характеристикадиольной фракции			Характеристикатриольной фракции							
		$[\text{ОН}]_0$	$[\text{ОН}]$	$[\text{C}=\text{C}]$	$[\text{ОН}]_0 + [\text{C}=\text{C}]$		содержание, %		MM	найдено	вычислено из $\bar{\text{O}}\text{H}$	MM	содержание, %		MM	найдено	вычислено из $\bar{\text{O}}\text{H}$	содержание, %		
							найдено	вычислено из MM					найдено	вычислено из $\bar{\text{O}}\text{H}$				найдено	вычислено из $\bar{\text{O}}\text{H}$	MM
Л-20	115	0,456	0,576	0,208	0,364	2500	2200	48,2	52,0	45,8	—	26,5	3,4	7500	25,4	35,6	35,6			
Л-25	145	0,138	0,426	0,162	0,300	2350	2140	35,1	38,1	34,6	4560	26,3	6,4	7100	38,6	26,1	26,3			
Л-50	290	0,084	0,4176	0,189	0,273	2400	2000	32,8	45,5	37,8	5350	35,2	5,0	8700	32	15,2	18,3			

* Л-20 получен в стеклянной ампуле в одну стадию; Л-25 и Л-50 получены в лабораторном автоклаве в две стадии;

** Окись пропилена.

3. Количество найденных гидроксильных групп в полиэфире (графа 4) заметно больше суммы гидроксилов, внесенных в систему при полимеризации в виде глицерина и воды (графа 3), и молекул моноола (графа 6).

4. ММР триола и моноола унимодальное, как и должно быть по схеме (1), а ММР диола полимодальное (рис. 1).

Эти результаты, рассмотренные вместе, заставляют признать, что при полиприсоединении окиси пропилена существует дополнительный источник образования гидроксильных групп и диольной фракции в полиэфире. Толчком для объяснения найденных расхождений послужило то, что один из максимумов на кривой ММР диола всегда соответствует средней ММ моноола.

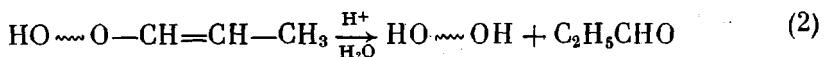
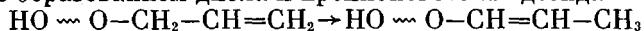
Как было установлено еще Дежем [7] и подробно исследовано Стайнером [8], при анионной полимеризации окиси пропилена кроме аллильных

Таблица 2
Результаты анализа полиэфиров

Образец	Концентрация, мг-экв/г								
	гидроксильных групп			двойных связей C=C				[OH] ₀	[OH] _{щел-} - [C=C] _{щел}
	в щелочном полиэфире	в нейтральном полиэфире	Δ[OH]	в щелочном полиэфире	в нейтральном полиэфире	Δ[C=C]	[цик-пропенильные группы]*		
10-1	0,400	0,417	0,017	0,091	0,076	0,016	0,016	0,310	0,309
10-2	0,477	0,492	0,015	0,155	0,141	0,014	0,016	0,310	0,322
10-3	0,518	0,588	0,070	0,205	0,119	0,086	0,091	0,310	0,313
10-4	0,630	0,806	0,176	0,319	0,130	0,183	0,189	0,310	0,311

* Определена методом ИК-спектроскопии.

концевых групп образуются цис-пропенильные группы, которые легко омыляются с образованием диола и пропионового альдегида

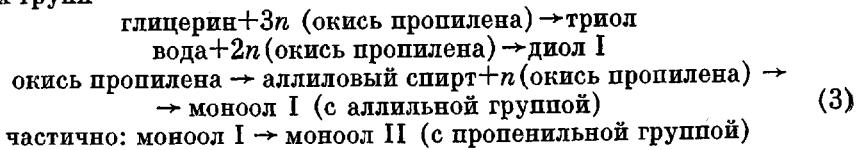


Это должно приводить к частичному переводу моноола в диол при нейтрализации щелочного катализатора, что объясняет появление в полиэфире диола, ММ которого такая же, как и у моноола. Эти диолы, очевидно, и ответственны за появление в полиэфире «лишних» гидроксильных групп. Количественная проверка этой усложненной схемы могла быть осуществлена только путем определения в щелочном полиэфире раздельно аллильной и цис-пропенильной групп. К сожалению, известный спектральный метод [9] определения цис-пропенильных групп дает лишь полуколичественные данные, но с помощью этой спектральной методики удалось показать, что при обработке щелочного полиэфира избытком катионита практически полностью омыляются цис-пропенильные группы. Это позволило определить содержание цис-пропенильных групп как разность между содержанием ненасыщенных групп в полиэфире щелочном и нейтральном. В качестве объектов исследования была взята серия полиоксипропилентриолов, полученных в лабораторном автоклаве с мешалкой.

Триолы получали следующим образом. Часть окиси пропилена присоединяли к раствору глицерата калия в глицерине, затем к полученному форполимеру добавляли щелочь и отгоняли воду. После этого к форполимеру постепенно добавляли оставшуюся часть окиси пропилена так, чтобы обеспечить заданную величину Nоп/Nон (число молей окиси пропилена, взятое на одну гидроксильную группу глицерина и воды). Все четыре образца полиэфира были получены при одинаковом

соотношении $N_{\text{оп}}/N_{\text{он}}$, но при различных параметрах процесса (температура, стационарная концентрация окиси пропилена в реакционной смеси, концентрация катализатора). Данные анализа полиэфиров приведены в табл. 2.

Для пояснения результатов расчета и анализа концевых групп полиэфира рассмотрим «усложненную» схему с учетом образования цис-пропенильных групп



Отсюда понятно, что разность в концентрации C=C-групп в щелочном и нейтральном полиэфире должна быть равна концентрации пропенильных групп в щелочном полиэфире и разности концентрации гидроксильных

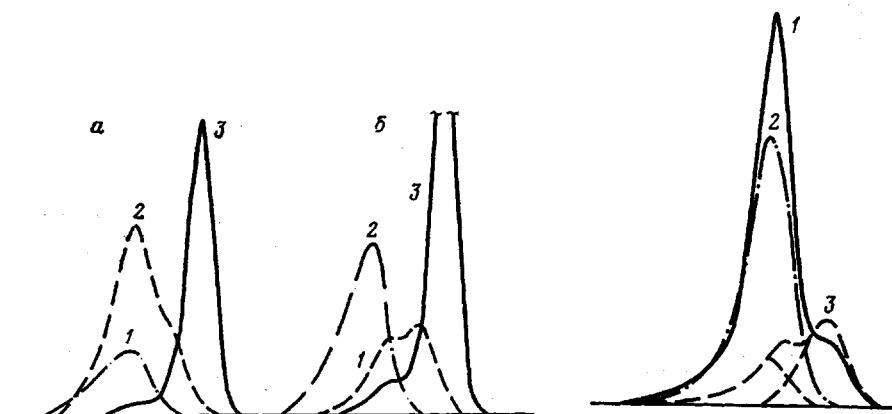


Рис. 2. Гель-хроматограммы моноола (1), диола (2) и триола (3) нейтрального (а) и щелочного образца 10-4 (б)

Рис. 3. Гель-хроматограммы образца А-2 (1) и его моноольной (2) и диольной фракций (3)

групп в нейтральном и щелочном полиэфирах. Исходная концентрация гидроксильных групп $[\text{OH}]_0$ должна быть равна концентрации гидроксильных групп в щелочном полиэфире минус концентрация вновь образовавшихся гидроксильных групп. Эта последняя величина равна концентрации двойных связей в щелочном полиэфире. Данные табл. 2 убедительно подтверждают приведенную схему (3). На рис. 2 показаны результаты фракционирования нейтрального и щелочного образца Л-10-4, откуда видно, что при нейтрализации значительная часть моноола переходит в диол той же ММ.

Бимодальное ММР диола даже в щелочном полиэфире обусловлено тем, что основная часть воды вносится в реакционную смесь в два приема (с раствором глицерата калия в глицерине и с форполимером), а ММ диола тем больше, чем раньше вода вступает в реакцию.

Таким образом, полученные результаты количественно подтверждают предлагаемую схему (3) образования моноолов и диолов при анионной полимеризации окиси пропилена.

Сходная проблема возникла перед нами при получении специальных типов полиэфиров из аллилового спирта и окиси пропилена. В ходе процесса происходит частичная изомеризация исходных концевых аллильных

групп в *цис*-пропенильные, за счет чего при омылении образуется диол. Благодаря этому диол, выделенный при фракционировании полиэфира с помощью количественной тонкослойной хроматографии имеет бимодальное ММР с соотношением ММ 2:1 (один пик соответствует диолу, образовавшемуся из воды, а другой — диолу из моноола с концевой *цис*-пропенильной группой). Рис. 3 и табл. 3 иллюстрируют описанное выше.

Таблица 3

Расчетные и экспериментально найденные данные по строению полиоксипропилированного аллилового спирта

Образец	Концентрация, мг-экв/г						Характеристика моноольной фракции		Характеристика диольной фракции	
	гидроксильных групп			двойных связей $C=C$			MM	содержание, %	MM	содержание, %
	в щелочном поливинилефире	в нейтральном поливинилефире	$\Delta [OH]$	в щелочном поливинилефире	в нейтральном поливинилефире	$\Delta [C=C]$				
A-1	0,729	0,776	0,047	0,492	0,456	0,036	1500	58,0	1500 3200	12,0 30,0
A-2	0,412	0,436	0,024	0,392	0,373	0,019	2300	77,0	2300 4500	13,0 10,0

Таким образом, полученные результаты показывают, что при анионной полимеризации окиси пропилена новые гидроксильные группы образуются только за счет реакции передачи цепи на мономер. Предсказывая распределение по типу функциональности простого полиэфира, необходимо учитывать реакцию образования диола за счет изомеризации аллильной концевой группы в *цис*-пропенильную с последующим гидролизом.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
2 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Наука», 1973, стр. 201.
- ОСТ 6-05-404-74.
- ОСТ 6-05-410-75.
- И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Р. И. Хренова, Высокомолек. соед., А16, 2598, 1974.
- И. А. Вахтина, Е. А. Петракова, У. Пенцель, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А22, № 7, 1980.
- D. M. Simons, J. J. Verbanc, J. Polymer Sci., 144, 303, 1960.
- D. J. Dege, R. L. Harris, J. S. McKenzie, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3374, 1959.
- E. C. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Trucks, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4678, 1964.
- В. В. Жарков, Заводск. лаб., 32, 436, 1966.

ON THE FUNCTIONALITY OF POLYOXYPROPYLENE POLYOLS

Knopp Kh., Gladkovskii G. A., Petrakova Ye. A., Pentsel' U., Vakhnitina I. A., Lebedev V. S.

Summary

It has been shown by fractionation of polyoxypropylene polyols obtained by poly-addition of propylene oxide to the solution of potassium glycerate in glycerol that the neutral polyoxypropylene polyol contained diols of two types. One of these diols was

formed from water and propylene oxide, the second diol was a product of hydrolysis of alcohol *cis*-propenyl groups. The quantity of the second type diol corresponded to the content of *cis*-propenyl groups in alkaline polyether. It was shown that the content of OH-groups in neutral polymer was a sum of the OH-groups of glycerol, water, allyl alcohol formed in the chain transfer reaction to the propylene oxide, and doubled amount of *cis*-propenyl groups in alkaline polyether. This fact is a quantitative proof of the known mechanism of the chain transfer to the monomer in anionic polymerization of propylene oxide and shows that this reaction is the only source of new OH-groups formation during the polymerization.
