

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.067>

Каталітична полімеризація пропіленоксиду

Світлана І. Левицька¹, Олена І. Іншина¹, Олексій Ю. Зінченко²,
Ігор В. Щуцький², Володимир В. Брей¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

² ТОВ «Виробнича група Техінсервіс»
Макиївський провулок, 1, Київ, 04114, Україна

В роботі представлено результати досліджень автоклавного процесу полімеризації пропілен оксиду (ОП) із застосуванням гліцерату калію та DMC каталізатора Arcol® Catalyst 3. Розроблено процедуру одержання олігомерів пропіленоксиду з заданою молекулярною масою в діапазоні $M_n = 500-1300$ на основі гліцеринового ініціатора із використанням гідроксиду калію. Встановлено, що для ефективної ініціації полімеризації оптимальне мольне співвідношення першої порції ОП до гліцеринового ініціатора складає приблизно 3 : 1, а оптимальна швидкість подачі ОП на 1 моль ініціатора ≈ 1.5 моль ОП/год. На основі одержаних олігомерних стартерів здійснено синтез поліолів з $M_n > 3000$ з використанням цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора Arcol® Catalyst 3. Аналіз ^{13}C ЯМР спектрів поліолів показує, що утворення полімерних ланцюгів відбувається за участі двох кінцевих ОН-груп гліцеринового ініціатора, а середня ОН-група гліцерину не приймає участь в полімеризації.

Ключові слова: оксид пропілену, поліоксипропілен, полімеризація

Вступ

Одним із ключових вихідних компонентів у виробництві пінополіуретанів, покриттів та клеїв є поліоксипропілен (поліол) з молекулярною масою від однієї до кількох тисяч [1]. На такі поліоли перетворюють більшу частину мономерного пропіленоксиду (ОП) [2], світове виробництво якого у 2023 році становило понад 13.6 млн тонн [2]. Основними виробниками ОП на світовому ринку є Dow Chemicals, BASF SE, LyondellBasell, DOW Chemicals, Shell [2].

Традиційним промисловим способом синтезу поліолів протягом багатьох років була полімеризація із застосуванням сильноосновних каталізаторів, зазвичай гліцерату калію [3]. Під час такого процесу гліцерат калію розкриває епоксидний цикл ОП з утворенням поліольного продукту. Конкуруючою реакцією в даному випадку є перегруповання пропіленоксиду в аліловий спирт, який інгібує полімеризацію ОП [3]. Верхня практична межа молекулярної маси поліоксипропілену, одержаного за допомогою гліцерату калію, становить приблизно 2000 [4].

Новими каталізаторами процесу полімеризації епоксидів стали, запропоновані в 1960-х роках, металоціанідні комплекси (DMC - double metal cyanide), [4-8]. Основною їх перевагою є можливість одержувати високомолекулярні поліоли з низьким вмістом олігомерів алілового спирту [5]. Недоліками цих каталізаторів, які перешкоджали їх комерціалізації, були висока вартість, недостатня активність та складність видалення залишків каталізатора з продукту. В 1993 р. компанія ARCO Chemical Company розробила стабільний аморфний DMC каталізатор з більш високою активністю та селективністю, що дозволило одержати поліоли з низьким вмістом подвійних зв'язків до 0.008 мекв/г [9]. Сучасні DMC каталізатори мають високу активність, що дозволяє використовувати їх в надзвичайно малій - декілька ppm – концентрації [6]. Проте, DMC каталізатори дуже чутливі до електродонорних сполук і легко дезактивуються в присутності сильних основ Льюїса, йонів OH^- , низькомолекулярних гетеро-органічних сполук, що характерно

для координаційних каталізаторів [6]. Щоб запобігти дезактивації використовують синтезований за допомогою гліцерату калію стартовий олігомер ОП з $M_n = 200-700$, який має бути ретельно очищений від залишків лугу методами нейтралізації, адсорбції чи іонного обміну [4]. Вища молекулярна маса стартеру значно знижує коефіцієнт нарощування олігомера і відповідно знижує ефективність використання реактора. Також, особливістю DMC каталізаторів є утворення під час полімеризації невеликої кількості дуже високомолекулярних поліолів з $M_n \geq 100\,000$, що негативно позначається на якості полімерного продукту [4].

В 2021 році на ТОВ «Карпатнафтохім» в Калуші було запущено нову вітчизняну НРРОа технологію виробництва пропілен оксиду [10, 11]. Постало питання переробки ОП в більш цінні полііоли, що і обумовило необхідність проведення цих досліджень з метою визначення оптимальних параметрів одержання поліолів з заданою молекулярною масою.

В цьому повідомленні наведено результати дослідження процесу полімеризації пропілен оксиду в присутності гліцерату калію та цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора (Arcol® Catalyst 3).

Експеримент

Дослідження процесу одержання поліоксипропіленових поліолів включало наступні етапи: синтез ініціаторів з гліцерину і гідроксиду калію; синтез олігомерів шляхом реакції оксипропілювання одержаних ініціаторів оксидом пропілену; нейтралізація одержаних продуктів фосфорною кислотою з наступним очищенням від утворених солей; полімеризація пропілен оксиду за допомогою цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора з використанням попередньо синтезованих олігомерних стартерів.

Синтез К-гліцератних ініціаторів проводили в термостатованому скляному реакторі на 250 мл, оснащеному вакуумним насосом і магнітною мішалкою. Використовували рецептури синтезу промислових ініціаторів. Наприклад, для синтезу ініціатора для поліолу з $M_n = 920$ було взято 50 г гліцерину та 1.8 г КОН з мольним співвідношенням гліцерин:КОН = 17:1. Синтез проводили за температури 110-115 °С та зниженого тиску (0.02 МПа) при інтенсивному перемішуванні (500 об/хв) протягом 2 годин. Під час реакції виділилось 0.9 г (0.05 г-моль) води. Маса синтезованого ініціатора становила 51 г.

Полімеризацію оксиду пропілену, виробництва ТОВ «Карпатнафтохім» чистотою > 99.9 %, проводили в термостатованому реакторі високого тиску (RVD-3-700) з механічним перемішуванням (рис. 1). В реактор загрузали розраховану кількість гліцерату калію, піднімали температуру до 95 °С, видаляли з автоклава повітря шляхом продування його азотом при постійному перемішуванні 100-120 об/хв. Потім в металевий дозатор (500 см³) заливали розраховану кількість ОП, напускали азот до тиску 15 надлишкових атмосфер (1.6 МПа), і через вентиль дозовано подавали рідкий пропіленоксид в автоклав.

Першу порцію ОП додавали із розрахунку 3-5 моль ОП на 1 моль гліцерину, коли температура в реакторі досягала 100 °С. За зміною тиску в реакторі констатували ініціацію процесу полімеризації - момент інтенсивного зниження тиску, який при додаванні ОП спочатку піднімався максимум до 1.2 МПа, а через 10-30 хв інтенсивно знижувався до 0.3-0.5 МПа. Після цього далі подавали розраховану кількість ОП порціями, контролюючи тиск в реакторі (максимум 1.1 МПа). Реакцію проводили, як правило, 5-8 годин при постійному перемішуванні за температур 120-140 °С. При цьому тиск в автоклаві піднімався максимум до 1.6 МПа.



Рис. 1. Автоклавний реактор (RVD-3-700), виробництва ТОВ «НВП Укроргсинтез»

Наприклад, синтез поліоксипропілену з заданою середньочисельною молекулярною масою $M_n^3 = 1500$ розраховували наступним чином. Відповідно до промислової рецептури одержання поліолу-1500 мольне співвідношення ОП до гліцерину (Гл) становить 24.5:1, а гліцерин:KOH = 10:1. Ступінь полімеризації за визначенням $p = M_{\text{полімера}}/M_{\text{мономеру}}$. В нашому випадку $p = N_{\text{ОП}}/N_{\text{ланцюгів}} \sim N_{\text{ОП}}/N_{\text{Гл}} = 24.5$, тоді маса полімеру буде складати $24.5 \times 58 + 92$ (г-моль заполімеризованого гліцерину) = 1512. Конкретно, в автоклав, попередньо нагрітий до 80 °С, завантажили 26.65 г ініціатора і протягом 8 годин поступово додали 329 г ОП з підйомом температури до 140 °С. Одержали 350 г світло-коричневого прозорого продукту з бульбашками газу (вихід 99 %). При витримуванні при 50 °С 1 год втрата маси склала 1.6 г (0.5 %), що свідчить про повноту олігомеризації ОП.

Для нейтралізації KOH, що входив до складу ініціатора, до одержаного поліолу додавали розраховану кількість ортофосфорної кислоти, контролюючи значення рН. Нейтралізований продукт поміщали в колбу і витримували 2 год за температури 115-120 °С при постійному перемішуванні (500 об/хв) за зниженого тиску (0.02 МПа) для видалення води. Після цього продукт охолоджували і утворені кристали фосфату калію відфільтровували на паперовому фільтрі. В'язкість поліолу за результатами вимірювання на Brookfield viscometer становила 474-480 сР при 18.5 °С, а $M_n = 1292$.

Полімеризацію пропілен оксиду в присутності DMC каталізатора (Arcol® Catalyst3) проводили в термостатованому автоклавному реакторі подібно до методики описаної вище, з певними модифікаціями. Істотною відмінністю було те, що в автоклав завантажували попередньо синтезовані за допомогою К-гліцератного ініціатора олігомерні стартери ОП з $M_n < 1000$, як правило по 50-100 г. Також, після завантаження стартера і DMC каталізатора < 0.1 г, автоклав вакуумували при 0.01 МПа за температури 130 °С протягом 1 години. З дозатора додавали розраховану кількість рідкого ОП. Одержаний при цьому світло-жовтий поліол не потребував додаткової очистки.

Аналіз синтезованих поліолів проводили методами гель-проникаючої хроматографії та ^{13}C ЯМР спектроскопії. Середньочисельну (M_n) і середньомасову (M_w) молекулярні маси та коефіцієнт полідисперсності одержаних поліолів визначали на рідинному хроматографі Waters HPLC system, оснащеному рефрактометричним детектором Waters 2414, та двома послідовно з'єднаними колонками Styragel® HR1 THF 4.6×300 mm та Styragel® HR3 THF 4.6×300 mm (температура колонок 40 °С, елюент – тетрагідрофуран зі швидкістю 0.3 мл/хв). Для калібрування

були використані полістирольні стандарти Shodex Standard SL-105 з вузьким молекулярно-масовим розподілом. Ступінь полімеризації розраховували з хроматограм поліолів за формулою $X_n = M_n/58$, де M_n – середньочисельна молекулярна маса, 58 - молекулярна маса $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ланки поліолу.

^{13}C ЯМР спектри реєстрували на Фур'є-спектрометрі Bruker Avance 400. Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Результати та їх обговорення

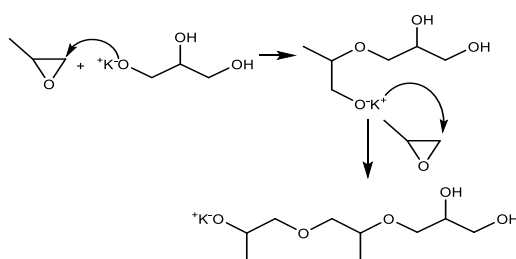
На першій стадії досліджень був проведений синтез поліолів з молекулярною масою 500-1500 з використанням попередньо одержаних К-гліцератних ініціаторів. Використовували рецептури синтезу таких поліолів з заданою M_n^3 , які наведено в таблиці. Відповідно до заданої молекулярної маси розраховували співвідношення компонентів. Так, для синтезу зразка з $M_n^3 = 1000$, молярне співвідношення ОП : гліцерин = 15.6, що забезпечувало M_n одержаного полімеру 920 (розрахунок 996) з масою пікової концентрації на хроматограмі $MP = 1543$ (табл., рис. 2).

Таблиця. Склад вихідних сумішей та параметри молекулярних мас синтезованих олігомерів ОП з використанням К-гліцератних ініціаторів

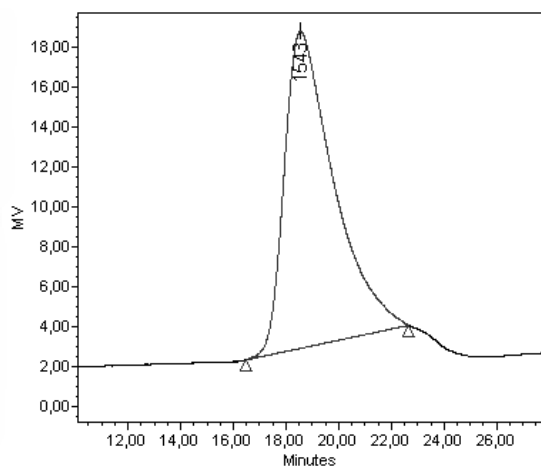
Задана молекулярна маса (M_n^3)*	Гліцерин/КОН, моль	ОП/Гліцерин, моль	M_n	M_w	MP	X_n
П-660	16.7	9.8	533	782	958	9
П-700	20.3	10.4	658	1000	1240	11
П-1000	17.0	15.3	920	1274	1543	16
П-1120	6.1	17.7	963	1330	1562	17
П-1300	6.1	20.9	1066	1424	1672	18
П-1500	6.1	24.3	1292	1637	1949	22

Згідно експериментальних даних, для вдалої ініціації процесу полімеризації, оптимальне мольне співвідношення першої порції ОП до гліцерину становить приблизно 3 : 1, а оптимальна швидкість подачі ОП близько 2 моль ОП/1 моль Гл/год. За цих умов ініціація полімерного ланцюга проходить приблизно за 15 хв, практично не відбувається перегріву реакційної суміші через екзотермічність реакції (22.7 ккал/моль ОП [12]), а тиск в реакторі не перевищує 11 атн (1.2 МПа).

Найкращу відповідність між заданою молекулярною масою поліолу і отриманим значенням M_n демонструють зразки П-700 і П-1000 (табл., рис. 2). Проте, за допомогою гліцерату калію не вдалося синтезувати поліоли з $M_n > 1300$, оскільки реакція з часом затухає і ріст полімерного ланцюга практично зупиняється. Це пов'язано з тим, що з ростом ланцюга знижується нуклеофільність RCO^- -аніона, який атакує епоксидний цикл:

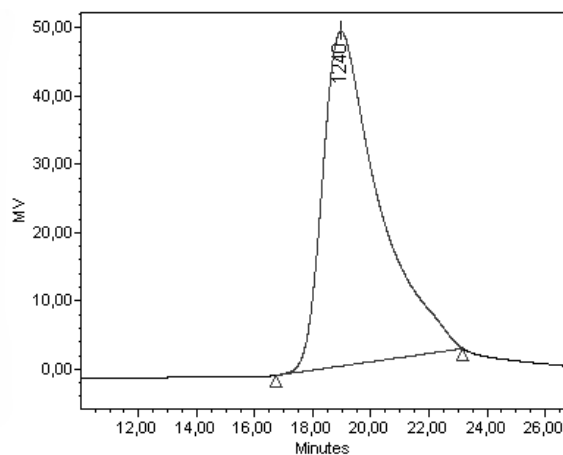


Синтезовані гліцератні ініціатори не можна розглядати як гліцерат калію $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3^- \text{K}^+$, тому що мольне співвідношення гліцерин:KOH перевищує 10:1 (табл.). Ініціатор можна розглядати як концентрований розчин KOH в гліцерині з концентрацією іонів калію на рівні 1 ммоль/мл, в якому частка активного $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}^- \text{K}^+$ складає приблизно 10 моль %.



Retention Time (min)	Int Type	Peak Codes	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)
18.548	bb	108	918	1273	1543

a



Retention Time (min)	Int Type	Peak Codes	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)
18.960	bb	108	660	1001	1240

б

Рис. 2. Хроматограми синтезованих олігомерів ОП: а – П-1000, б – П-700

На рис. 3 наведено ^{13}C ЯМР спектри нейтралізованих поліолів П-700 та П-1000. В цих спектрах відсутній сигнал двох кінцевих $-\text{CH}_2\text{OH}$ груп гліцерину при 63.1 м.ч., проте фіксується пік середньої $-\text{CHOH}-$ групи при 71.4 м.ч. Це свідчить про те, що весь застосований в ініціаторі гліцерин увійшов до полімерних ланцюгів утвореного поліоксипропілену. Збереження сигналу при 71.1 м.ч. свідчить про те, що середня OH -група вторинного атому вуглецю гліцерину не приймає участь в полімеризації.

Виникає питання, яким чином при 10-кратному дефіциті іонів калію можливе задіяння усіх первинних ОН-груп гліцерину в олігомеризації ОП за вищенаведеним загально прийнятим механізмом? Можливе пояснення полягає в тому, що катіон K^+ здатен на обмін з протоном вільної $-CH_2OH$ групи гліцерину. Це стає можливим, коли зі зростанням полімерного ланцюга знижується від'ємний заряд на атомі кисню (схема), і K^+ переходить до більш нуклеофільного атому кисню первинної ОН групи гліцерину, утворюючи новий активний $-CH_2O^-K^+$ центр, а протон замикає утворений полімерний ланцюг.

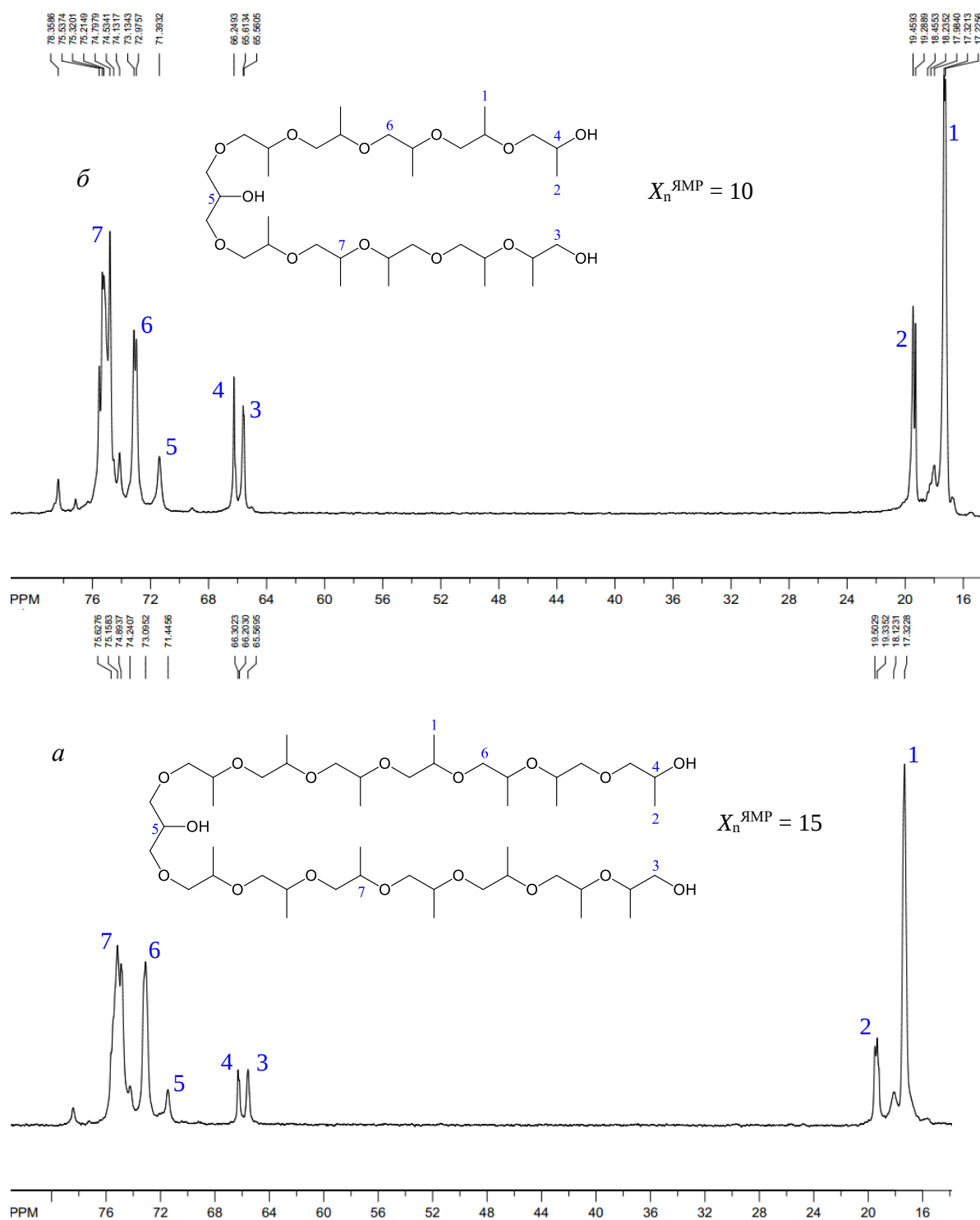


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектри синтезованих поліолів: а – П-1000, б – П-700

В наведених ^{13}C ЯМР спектрах (рис. 3) також фіксуються сигнали ланцюгів поліолів при 17.3, 73.1 та 74.9-75.1 м.ч., які відносяться відповідно до $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ та $-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{O}-$ груп [5, 13, 14]. Сигнали при 19.5, 64.3 та 66.3 м.ч. відносяться відповідно до кінцевих $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ та $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ груп (рис. 3 а). За співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів полімерного ланцюга при 17.3, 73.1 та 74.9-75.1 м.ч. і сигналів кінцевих груп при 19.5 та 64.3 м.ч. можна за формулою $X_n = 2 \cdot I_n / I_k$ оцінити ступінь полімеризації. Для П-700 та П-1000 вона складає відповідно 10 та 15, що узгоджується зі значеннями X_n , розрахованим з хроматограм цих олігомерів 11 та 16 (табл.).

Таким чином, макромолекула оксипропілену, синтезована з застосуванням К-гліцератного ініціатора, містить три вільних OH -групи, одна з гліцерину і дві кінцевих $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ або $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ групи. Це є корисною інформацією, тому що такі низькомолекулярні поліоли ми далі використовували, в ролі стартера, для полімеризації ОП в присутності цинк гексаціанокобальтатного каталізатора.

Наступним етапом досліджень було одержання поліоксипропіленів в присутності DMC каталізатора (Arcol® Catalyst 3). Відомо, що основною проблемою роботи з цим каталізатором є запуск реакції, який гальмується слідами води і лугу в стартері, а також чітке дотримання співвідношення кількості стартера і першої порції доданого ОП. Після активації DMC каталізатора, ОП в реактор слід додавати у так званому «red hot» коефіцієнті [4], що розраховується як співвідношення сумарної маси доданого ОП плюс маса стартера до початкової маси стартера.

Зважаючи на токсичність Arcol® Catalyst 3, нами було розроблено методику введення суспензії цього каталізатора в стартер з одержанням світло-жовтих поліолів з $M_n > 3000$. Так зокрема, в ^{13}C ЯМР спектрі одержаного поліолу П- 3100 (рис. 4) порівняно з спектром вихідного олігомеру (рис. 3 б) інтенсивність піків, що відносяться до ланцюгових метильних CH_3- (16.9-17.2 м.ч.), метиленових $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (72.6-73.5 м.ч.) та метинних $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ (74.6-75.5 м.ч.) груп значно більша, ніж кінцевих груп, що ілюструє істотне збільшення довжини полімерних ланцюгів. Ступінь полімеризації одержаного поліолу складає 71.

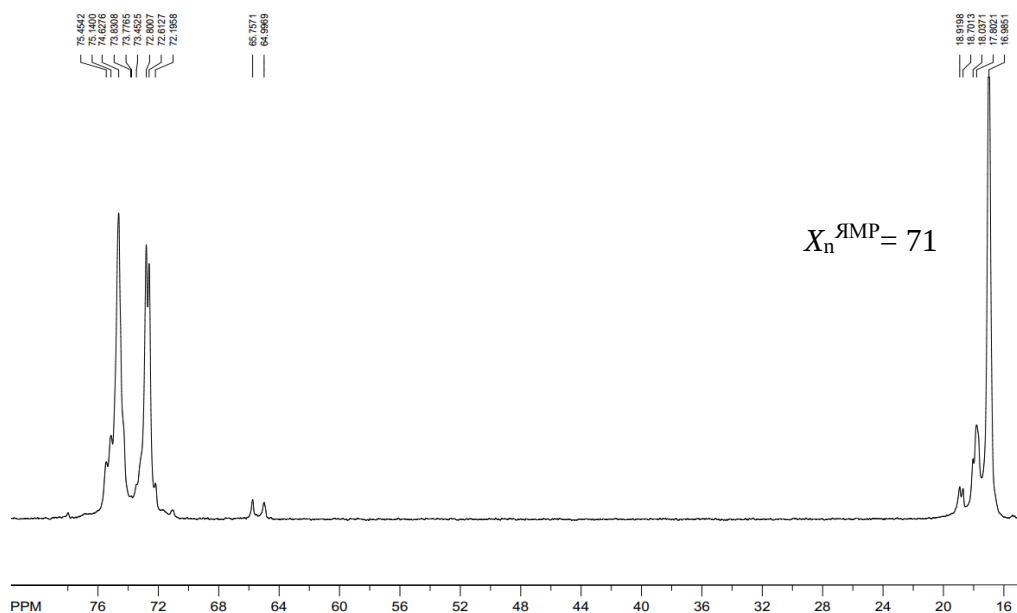


Рис. 4. ^{13}C ЯМР спектр поліолу П-3010, одержаного з застосуванням DMC каталізатора (Arcol® Catalyst 3)

За результатами хроматографічного аналізу одержаний поліол характеризується $M_n = 3010$, $M_w = 6440$, $MP = 4280$ та полідисперсністю 2.1.

Висновки

Розроблено процедуру одержання олігомерів пропіленоксиду з заданою молекулярною масою в діапазоні $M_n = 500-1300$ з застосуванням гліцерату калію. Здійснено синтез поліолів з $M_n > 2000$ з застосуванням цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора Arcol® Catalyst 3.

Література

1. Polypropylene Oxide Market, by Production Process. Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2023–2032. <https://www.alliedmarketresearch.com/polypropylene-oxide-market-A07541>
2. The Propylene Oxide Market is Predict to reach USD 36.3 Billion by 2031, at a CAGR of 5.7 % <https://www.kbvresearch.com/press-release/propylene-oxide-market/>
3. Kirk RE. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Wiley, New York, 1991.
4. Patent US 6077978. McDaniel K.G., Perry M.J., Hayes J.E. Direct polyoxyalkylation of glycerine with double metal cyanide catalysis, 2000.
5. Huang Yi-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. Controlled Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Double Metal-Cyanide Complex. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 1142–1150.
6. Chruściel A., Hreczuch W., Janik J., Czaja K., Dziubek K., Flisak, Z., Swinarew A. Characterization of a double metal cyanide (DMC)-type catalyst in the polyoxypropylation process: effects of catalyst concentration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(16), 6636–6646.
7. Patent US 3278459. Herold R.J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
8. Patent US 3278457. Milgrom J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
9. Patent US 5470813 Le-Khac B. Double metal cyanide complex catalysts. 1995.
10. Щуцький І.В., Брей В.В., Шаранда М.Є., Каськов Є.В., Дагаєв О.Ю., Підсадюк І.М., Милін А.М., Михайленко Є.О., Зінченко О.Ю. Нова НРРОа технологія одержання пропіленоксиду: від лабораторного реактора до комерційної пілотної установки. *Каталіз та нафтохімія*, 2021, **32**, 1–8.
11. Брей В.В., Щуцький І.В., Підсадюк І.М. Нова вітчизняна НРРОа технологія виробництва пропіленоксиду. *Вісник НАН України*, 2022, **1**, 63–68.
12. Ionescu M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes Rapra Technology Limited, UK, 2005.
13. Oguni N., Shinohara S., Lee K. ^{13}C NMR study of poly (propylene oxide) and poly (1-butene oxide). *Polymer Journal*, 1979, **11**(10), 755–761.
14. Gabriel C., Flores-Sandoval C.A., Huitron N., Herrera R., Zamudio-Rivera L.S., Beltrán H.I., Vázquez F. Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide. *Journal of Molecular Structure*, 2008, **879**(1–3), 40–52.

References

1. Polypropylene Oxide Market, by Production Process. Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2023–2032. <https://www.alliedmarketresearch.com/polypropylene-oxide-market-A07541>
2. The Propylene Oxide Market is Predict to reach USD 36.3 Billion by 2031, at a CAGR of 5.7 % <https://www.kbvresearch.com/press-release/propylene-oxide-market/>
3. Kirk RE. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, New York; 1991.
4. Patent US 6077978. McDaniel K.G., Perry M.J., Hayes J.E. Direct polyoxyalkylation of glycerine with double metal cyanide catalysis, 2000.

5. Huang Yi-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. Controlled Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Double Metal-Cyanide Complex. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 1142–1150.
6. Chruściel A., Hreczuch W., Janik J., Czaja K., Dziubek K., Flisak, Z., Swinarew A. Characterization of a double metal cyanide (DMC)-type catalyst in the polyoxypropylation process: effects of catalyst concentration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(16), 6636–6646.
7. Patent US 3278459. Herold R.J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
8. Patent US 3278457. Milgrom J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
9. Patent US 5470813 Le-Khac B. Double metal cyanide complex catalysts. 1995.
10. Shchutskyi I.V., Brei V.V., Sharanda M.E., Kas'kov Y.V., Dagaev O.Yu., Pidsadyuk I.M., Mylin A.M., Mykhailenko Y.O., Zinchenko O.Yu. New HPPOa technology for propylene oxide production: from laboratory reactor to commercial pilot installation. *Catalysis and petrochemistry*, 2021, **32**, 1–8. [in Ukrainian].
11. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Pidsadyuk I.M. New domestic HPPOa technology for propylene oxide production. *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2022, **1**, 63–68.
12. Ionescu M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes Rapra Technology Limited, UK, 2005.
13. Oguni N., Shinohara S., Lee K. ^{13}C NMR study of poly (propylene oxide) and poly (1-butene oxide). *Polymer Journal*, 1979, **11**(10), 755–761.
14. Gabriel C., Flores-Sandoval C.A., Huitron N., Herrera R., Zamudio-Rivera L.S., Beltrán H.I., Vázquez F. Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide. *Journal of Molecular Structure*, 2008, **879**(1–3), 40–52.

Надійшла до редакції 18.03.2025

Catalytic polymerization of propylene oxide

Svitlana I. Levytska ¹, Olena I. Inshyna ¹, Oleksii Yu. Zinchenko ²,
Igor V. Shchutskyi ², Volodymyr V. Brei ¹

¹ Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

² LTD "Techinservice Manufacturing Group", 1 Makiivskyi Lane., Kyiv, 04114, Ukraine

Polyoxypropylene with a molecular weight of one to several thousand is one of the key starting components in the production of polyurethane foams, coatings and adhesives. In industry, polyoxypropylene is traditionally produced by polymerization of propylene oxide (PO) using potassium or sodium hydroxides and low molecular weight hydroxyl initiators, such as glycerol and propylene glycol. The significant number of side processes is the main disadvantage of using alkaline catalysts, which leads to a decrease in the molecular weight of polyoxypropylene. Modern double metal cyanide (DMC) catalysts allow the production of polyols with much higher molecular weights and much lower polydispersity, but they are easily deactivated in the presence of low molecular weight hetero-organic compounds. This paper presents the results of research related to the polymerization process of propylene oxide in the presence of potassium glycerate and subsequent polymerization of PO using the resulting oligomers and DMC catalyst (Arcol® Catalyst 3). The synthesized polyols were analysed by gel permeation chromatography and ^{13}C NMR spectroscopy. For successful initiation of the polymerization process, the optimal molar ratio of the first portion of OP to glycerol initiator is approximately 3:1, and the optimal feed rate of OP per 1 mol of initiator is about 1.5 mol OP per hour. A procedure for obtaining propylene oxide oligomers using potassium glycerate with a given molecular weight in the range $M_n = 500\text{--}1300$ was developed. The synthesis of polyols with $M_n > 3000$ was carried out using the effective zinc hexacyanocobaltate DMC catalyst Arcol® Catalyst 3. According to ^{13}C NMR spectra of polyols, the two terminal OH groups of glycerol form two polymer chains, the middle OH group of the secondary carbon atom of glycerol does not participate in polymerization.

Keywords: propylene oxide, polyoxypropylene, polymerization