

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
ОКИСИ ЭТИЛЕНА**

М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская, В. М. Бодня

При взаимодействии окиси этилена с водой и гликолями в присутствии катализаторов окись этилена легко полимеризуется с образованием продуктов различной длины цепи [1—3]. Степень полимеризации полиэтиленоксидов или полиэтиленгликолов определяется природой катализатора и чистотой мономера [4—6]. Особенностью этой группы веществ является хорошая растворимость в воде и большинстве органических растворителей. Растворимость в воде сохраняется и у полимеров с молекулярным весом порядка 1 000 000. Это свойство полиэтиленоксидов, отличающее их от полиоксиметиленов и полиоксипропиленов, объясняется зигзагообразным или так называемым «меандровидным» строением цепи, что делает возможным доступ воды к молекуле с последующим образованием оксониевых соединений. Следовательно, хорошо растворимы в воде не сами полиэтиленоксиды, а их гидраты [7—9].

Хорошая растворимость в воде и полная физиологическая индифферентность способствовали широкому применению полиэтиленоксидов в зарубежной фармацевтической практике в качестве гидрофильных основ [10—15]. Полиэтиленоксиды находят также применение в качестве пластификатора полиуретановых смол, для получения водорастворимых смол на базе шеллака, в производстве кожи, бумаги, целлофана, каучука и т. п. [16].

Мы поставили перед собой задачу разработать простой метод получения полиэтиленоксидов, который мог бы быть положен в основу промышленного способа их получения.

Полимеризация окиси этилена, согласно патентным данным, осуществляется главным образом в автоклавах [17, 18]. Мы воспроизвели этот метод, предусматривающий полимеризацию окиси этилена в жидкой фазе под давлением, и разработали также способ получения полиэтиленоксидов барботированием газообразной окиси этилена в щелочные растворы низших гликолов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции полимеризации окиси этилена по обоим методам. Выяснились следующие вопросы: 1) влияние на состав и свойства полимергомологов таких факторов, как различные соотношения реагирующих веществ (окись этилена, вода и этиленгликоль), разная концентрация катализатора и температура, при которой проводится реакция; 2) зависимость скорости полимеризации от температуры, концентрации катализатора, условий контактирования с катализатором (с размешиванием и без него) и, наконец, от степени полимеризации исходного полиэтиленоксида; 3) возможность обрыва реакции при любом значении степени полимеризации и последующего ее возобновления. Выяснение возможности доведения реакции до желаемой степени полимеризации разрешит в случае вынужденного перерыва в процессе производства, прежде чем будет достигнута нужная степень полимеризации, возобновить реакцию и получить продукт с заданной степенью полимеризации.

Экспериментальная часть

Получение полиэтиленоксида в жидкой фазе под давлением. Изучение реакции полимеризации окиси этилена в жидкой фазе под давлением проводили в автоклаве. Температуру и давление контролировали самопищущими термометром и манометром типа МГ-410 и ТГ-410; развивающееся давление дополнительно фиксировалось контрольным максимальным манометром. На крышке автоклава расположены штуцеры для откачивания воздуха и загрузки окиси этилена, а также выхлопной клапан с предохранительной пластинкой на 16—18 ат. Автоклав охлаждают, прорывают азотом или выкачивают воздух, и загружают водный щелочный раствор, а затем подают окись этилена из баллона, установленного на весах. Поддерживают температуру 40—42° при помощи водяной бани. В течение 20—25 час.

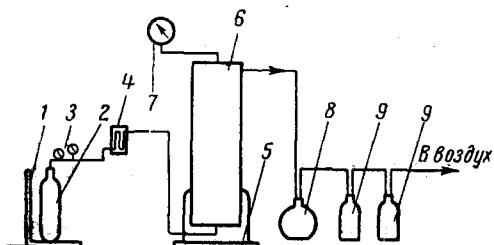


Рис. 1

Рис. 1. Схема получения полиэтиленоксида

1 —весы; 2 — баллон с окисью этилена; 3 — редуктор и манометр; 4 — реометр; 5 — весы; 6 — колонка; 7 — саморегистрирующий термометр; 8 — предохранительная склянка; 9 — поглотительные склянки

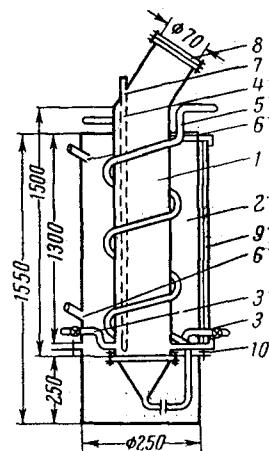


Рис. 2

Рис. 2. Колонка для получения полиэтиленоксида

1 — колонна; 2 — рубашка; 3 — выход готового продукта; 4 — ввод окиси этилена; 5 — выход окиси этилена; 6 — патрубок для термометра; 7 — гильза; 8 — пластинка предохранителя; 9 — уровнемерное стекло; 10 — сетка

температура более не поднимается, давление достигает 2—3 ат; затем температура резко возрастает до 120—150° и давление поднимается до 15—20 ат. О конце реакции судят по падению давления до атмосферного. Технический продукт содержит свободную щелочь и окрашен в коричневый цвет.

Получение полиэтиленоксида барботированием газообразной окиси этилена в щелочные растворы гликоля. В колонну емкостью 6,5 л, снабженную дистанционным самопищущим термометром типа ТГ-410, находящимся в гильзе с маслом, погруженной в массу реагирующих веществ, электрическим обогревом и контактным термометром (рис. 1), загружают через загрузочный кран при помощи вакуум-насоса 2,0 кг раствора этиленгликоля, содержащего от 10 до 200 г едкого натра. Нагревают щелочный раствор этиленгликоля до 100 или 150° и поддерживают температуру постоянной при помощи реле и контактного термометра. По достижении нужной температуры начинают подачу окиси этилена через реометр из баллона, установленного на весах. Скорость подачи регулируется по отсутствию проскока пузырьков газа в системе поглотительных склянок, присоединенных через предохранительную склянку к колонне (рис. 2). Каждые 20 мин. проводится запись веса баллона, объема газа, проходящего через слой поглотителя, и увеличения высоты слоя полиэтиленоксида в уровнемерном стекле. После того как пропущено ~4 кг окиси этилена, подачу газа прекращают, закрывают краны для подачи и отвода окиси

этилена и продукт полимеризации в горячем состоянии откачивают при помощи вакуума.

Для выяснения поставленных вопросов опыты ставили таким образом, что часть выгруженного из колонны технического полиэтиленоксида, к которой добавлено вычисленное количество щелочи, вновь помещали в колонну и продолжали пропускать окись этилена при тех же условиях. Так повторялось 4–5 раз до тех пор, пока практически реакция не заканчивалась.

Выход на каждой стадии приближается к количественному. Как правило, на первых стадиях полимеризации получаются жидкые и мазеобразные продукты; при дальнейшем наращивании молекул окись этилена образуются твердые воскоподобные вещества, окрашенные в коричневый цвет. Продолжительность каждой стадии полимеризации равна примерно 8–10 час. на первых стадиях и 20–25 час. на последних. Очистку технического полиэтиленоксида от щелочи и окрашенных веществ проводят по одному из описанных нами ранее методов или применением ионообменной смолы [19] или электродиализом [20]. После очистки получают бесцветные или желтые прозрачные жидкые гликоли или белые воскоподобные твердые полиэтиленоксиды с выходом 80–85%.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные собраны в таблице и графически представлены на рис. 3–8.

Из приведенных данных (таблица, рис. 3 и 4) следует, что независимо от метода получения полиэтиленоксидов свойства полимеров определяются главным образом значением молярных отношений окись этилена:

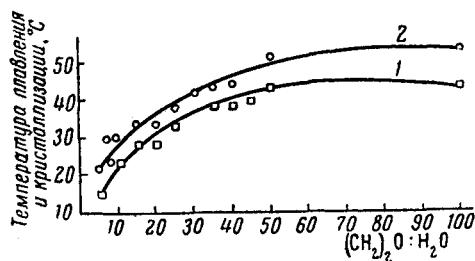


Рис. 3. Зависимость температуры плавления и кристаллизации полиэтиленоксидов, полученных в автоклаве, от молярного соотношения окись этилена : вода

1 — температура кристаллизации; 2 — температура плавления

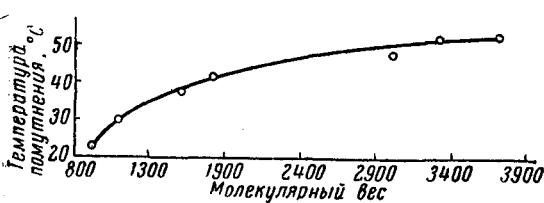


Рис. 4. Зависимость температуры плавления полиэтиленоксидов, полученных в автоклаве, от молекулярного веса

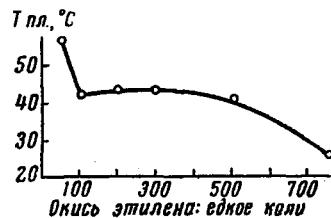


Рис. 5. Влияние концентрации щелочи на температуру плавления полимеров, полученных в автоклаве

вода и окись этилена : гликоль; чем меньше это значение, тем ниже температура плавления, температура кристаллизации и молекулярный вес полимера.

Влияние концентрации катализатора на скорость реакции и свойства полимеров представлены на рис. 5. Максимальную температуру плавления имеет полимер, полученный при соотношении окись этилена : едкое кали, равном 50; дальнейшее увеличение этого отношения

мало сказывается на свойствах продукта и лишь когда это отношение достигает 750, образуются только мазеобразные продукты. В интервале молярных отношений окись этилена : едкое кали от 100 до 500 имеют место незначительные колебания скорости реакции и незначительные изменения свойств полиэтиленоксидов.

Полимеризация окиси этилена в колонке

Концентрация щелочи, %	Окись этилена : гликоль	Мол. вес			Т. пл., °С
		определенный	расчетный	отклонение, %	
При 100°					
5—10%	2,0 6,5 15,8 41,1 81,6 143,6	220 660 3.300 3.750 4.750	150 348 760 1872 3654 6380	-37 -43,1 +39,0 +2,6 -27,1	
2,5—5	1,5 6,8 11,3 26,6 74,2	290 680 1700 3300	128 361,2 559,2 1232,4 3326,8	-19,7 +21,6 +37,1 -0,8	48,8—52,2 51,5—54,0 55,8—57,8
0,5—1,0	10,20 26,40 52,40 81,40	550 1770 2260 3600	510,8 1223,6 2367,6 3643,6	+7,7 +31,0 -4,1 -1,2	44,0—46,8 51,5—53,5 35,0—38,0 49,1—51,0 54,0—55,0
При 150°					
5—10	5,5 11,8 24,1 47,2	250 950 1160 2150	304 581 1122 2138,8	-17,8 +63,5 +3,4 +0,5	23,4—29,1 30,2—31,7 37,5—38,5
2,5—5	2,3 6,2 13,8 26,8 66,8	— 255 800 1830 3000	163,2 334,8 669,8 1241 2996,8	— -23,8 +19,3 +48,3 +0,1	
1—2,5	2,3 8,2 22,5 54,2 118,8	— 360 1300 3000 4270	163,2 422,8 1052 2946,8 5289,2	— -14,9 +24,5 +1,8 -48,0	40,3—41,5 51,5—53,5 39,6—43,0 48,3—50,5 53,0—55,0
0,5—1	2,0 6,8 14,6 30,4 55,8	— 360 800 1900 2600	150 361 704,4 1399,6 2517,2	— 0,0 +13,6 +35,7 +3,3	
0,2—0,5	2,9 9,2 32,3 66,7 82,0	— 515 1800 3000 3000	189,6 466,8 1486,2 2996,8 3670	— +10,3 +21,1 +0,1 -18,2	38,5—40,5 49,5—50,7 51,8—53,0 39,0—42,5 43,0—45,0 47,5—48,0

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при 100 и 150° и концентрациях едкого натра 0,2—10,0% могут быть получены полиэтиленоксиды с заданными свойствами, начиная от жидких до твердых воскоподобных. Анализируя данные таблицы, мы видим, что нет пропорциональной зависимости между числом молей израсходованной окиси этилена и значением молекулярного веса полимергомологов. Так, если на первых стадиях процесса, когда молярные отношения окись этилена : гликоль достигают 6—7, найденный молекулярный вес, как правило, ниже расчетного, то при соотношениях компонентов, равных приблизительно

50—80, найденные молекулярные веса совпадают с вычисленными. Дальнейшее увеличение молярных отношений окиси этилена: гликоля до 100 и более вновь приводит к образованию полимеров, молекулярный вес которых ниже рассчитанного.

Следовательно, в начальной стадии процесса, когда соотношение окиси этилена и этиленгликоля равно 2—15, а в некоторых случаях и более, полимеризация идет с преимущественным образованием низших гликолей. При дальнейшем пропускании окиси этилена в реакцию, возможно, вовлекаются реакционноспособные низшие гликоли с образованием полимера, характеризующегося средним молекулярным весом, порядка 2000—3500. Эти значения молекулярных весов приближаются к вычисленным. Высокомолекулярные полиэтиленоксиды перестают присоединять новые молекулы окиси этилена, и дальнейшее увеличение молекулярного веса прекращается. Очевидно, это определяется природой катализатора. В некоторых случаях, чаще всего при соотношениях окиси этилена и гликоля, равных 20—30, получаются полимеры с более высоким молекулярным весом, чем при допущении, что реакция полимеризации идет совершенно равномерно. Здесь имеет место глубокая полимеризация большей части полиэтиленоксида. Количество катализатора не оказывает какого-либо заметного влияния на состав полимеров.

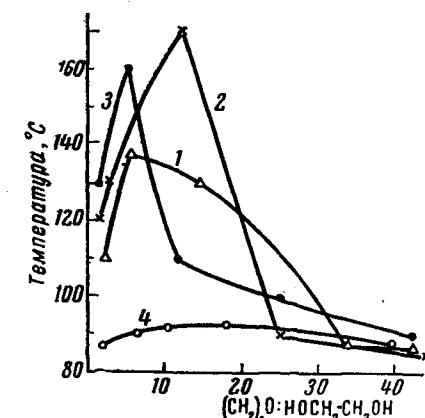


Рис. 6. Влияние концентрации щелочи и молярного соотношения окись этилена: гликоль на величину экзотермического эффекта реакции полимеризации в колонке

1 — 5,0—10,0%; 2 — 2,5—5,0%; 3 — 1,0—2,5%; 4 — 0,5—1,0% NaOH

Что касается влияния температуры на состав продуктов полимеризации и на ход реакции, то тут следует учесть экзотермичность процесса. При значительных скоростях пропускания окиси этилена реакция проходит с большим тепловым эффектом, и на величину его оказывает влияние концентрация катализатора. Данные, иллюстрирующие эту зависимость, представлены на рис. 6.

При начальной температуре, равной 80°, и концентрации щелочи порядка 0,5—1,0% температура самопроизвольно повышается не более чем до 96°, в то время как при концентрации катализатора, равной 2,5—5,0%, температура повышается до 170°. Среднее повышение температуры наблюдается при концентрации 5,0—10,0%. Помимо этого наблюдается, что наибольший экзотермический эффект развивается на первых стадиях полимеризации, а в конце реакции, когда с окисью этилена взаимодействуют малореакционноспособные высокомолекулярные полиэтиленоксиды, реакция идет без заметного выделения тепла. В связи с этим сравнивать влияние температуры на скорость процесса при описанных нами условиях проведения реакции не представляется возможным. С чрезвычайно малой скоростью реакция идет при температуре ниже 80°. Влияние температуры на скорость полимеризации окиси этилена в жидкой фазе под давлением сказывается таким образом, что при одинаковых условиях при комнатной температуре реакция заканчивается лишь к концу третьих суток, при 40° она длится в среднем 30 час., а при 60° — только 5—6 час.

На скорость процесса под давлением оказывают влияние условия контактирования катализатора с окисью этилена и его концентрация. Из данных, приведенных на рис. 7, следует, что при молярных соотношениях окись этилена : едкое кали в пределах 50—300 ход кривой, изображающей длительность процесса, очень пологий; резкое уменьшение скорости имеет место при значении соотношения, равном 750.

Скорость реакции полимеризации окиси этилена зависит также от значения степени полимеризации. С наибольшей скоростью проходит образование низших и средних полимергомологов, когда степень полимеризации равна 15–20. По мере образования твердых полимергомологов скорость дальнейшего присоединения молекул окиси этилена уменьшается,

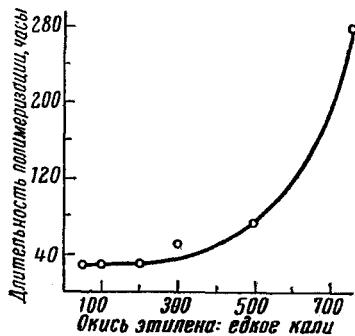


Рис. 7

Рис. 7. Влияние молярного отношения окись этилена : едкое кали на скорость реакции в автоклаве

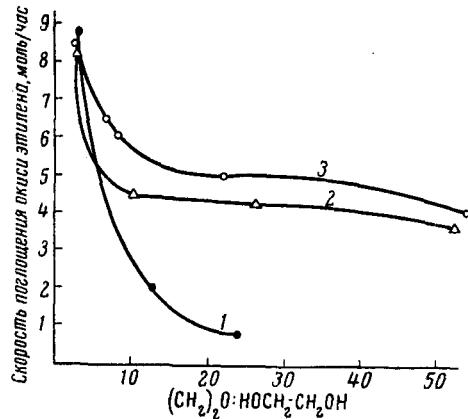


Рис. 8

Рис. 8. Влияние концентрации щелочи и молярного отношения окись этилена : гликоль на скорость реакции в колонке

1 — 0,5—0,2; 2 — 1,0 — 0,5; 3 — 2,5 — 1,0% NaOH

а в конце процесса, когда в колонне имеются очень твердые (при комнатной температуре) продукты, скорость подачи окиси этилена падает до 1,0–0,5 л/мин (рис. 8). Такое резкое уменьшение скорости реакции, возможно, объясняется увеличивающейся вязкостью среды, что затрудняет возможность столкновения молекул окиси этилена с молекулами полиэтиленоксида. Кроме того, меньшая реакционная способность высших гликолей связана также с относительно меньшим удельным содержанием гидроксильных групп по сравнению с низшими, и, по всей вероятности, с меньшей доступностью этих гидроксилов для встречи с радикалами мономера из-за изогнутости длинных цепей.

Наши опыты показали возможность возобновления реакции после ее прекращения на любой стадии полимеризации. Для этого достаточно восстановить условия, при которых реакция была прервана.

Изложенные выше экспериментальные результаты могут служить исходными данными для построения принципиальной схемы получения полиэтиленоксида в аппарате колонного типа.

Выводы

1. Разработано два метода получения полиэтиленоксидов полимеризацией окиси этилена в автоклаве под давлением и в аппаратах колонного типа барботированием газообразной окиси этилена через щелочные растворы гликоля.

2. Состав полиэтиленоксидов и их свойства определяются главным образом соотношениями окись этилена : вода и окись этилена : гликоль. Влияние молярного соотношения окись этилена : едкое кали на свойства продукта оказывается лишь при весьма малых количествах щелочи.

3. Максимальное значение молекулярного веса полиэтиленоксидов, полученных по одному из приведенных методов, в присутствии едкого кали и едкого натра в качестве катализаторов и окиси этилена стандартного качества достигает примерно 4000.

4. При изучении факторов, определяющих скорость процесса, было установлено, что: а) скорость реакции, проводимой в жидкой фазе под давлением, определяется температурой, условиями контактирования массы реагирующих веществ и количеством катализатора. Решающее значение имеют первые два фактора; б) скорость полимеризации окиси этилена, проводимой в аппаратах колонного типа, уменьшается с увеличением молекулярного веса полимеров и достигает максимума при оптимальных количествах катализатора.

5. В начальной стадии полимеризации окиси этилена реакция протекает с большим тепловым эффектом; по мере увеличения длины цепи полимера экзотермичность реакции падает.

6. Полимеризация окиси этилена может быть прервана на любой стадии, а затем возобновлена при сохранении прежних условий реакции.

Харьковский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт

Поступила в редакцию
23 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 346550, Chem. Zbl., 1931, II, 1353.
2. Пат. ФРГ 802942; Chem. Zbl., 1951, II, 1475.
3. М. Х. Глузман, Б. И. Дащевская, Аптечное дело, 1957, № 2, 73.
4. H. Staudinger, H. Lohman, Liebig's. Ann., 505, 41, 1933.
5. Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, 1935.
6. F. N. Nill, F. E. Baileу, V. T. Fitzpatrick, Industr. and Engng. Chem., 52, 5, 1958.
7. K. Boedeker, Koll.-Ztschr., 94, 161, 1941.
8. M. Rosch, Fette—Seife—Anstrichmittel, 59, 745, 1957.
9. L. Middendorff, Pharm. Acta Helv., 16, 45, 1941.
10. E. Soos, H. Bienerg, Scientia Pharmaceutica, Prak. Teil. 21, 41, 1953.
11. V. Büchi, H. Kutter, Pharm. Acta Helv., 25, 40, 1950.
12. J. Schmid, Die Pharmazie, 1956, 18—20.
13. W. Beutner, K. Steiger, Schweiz. Apoth.-Zeit., 95, 185, 1957.
14. L. Gershenfeld, Amer. J. Pharmacy, 112, 281 1940.
15. J. Reinlich, Deutsch. Apoth.-Zeit., 1940, 397.
16. L. Raphael, Manufakturing Chemist, 30, 321, 1959.
17. Фр. пат., 750520, Chem. Zbl., 1933, II, 3342.
18. Англ. пат. 490123, Chem. Zbl. 1939, I, 1255.
19. М. Х. Глузман, Б. И. Дащевская, Авт. свид. № 100806, от 16.9.54 г.
20. М. Х. Глузман, Б. И. Дащевская, В. М. Бодня, Л. Д. Скоркин, Авт. свид. № 556551 от 2.8.56 г.

PREPARATION OF POLYETHYLENOXIDES BY POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE

M. Kh. Gluzman, B. I. Dashevskaya, V. M. Bodnya

Summary

Two methods of synthesizing polyethylenoxides have been developed, namely; polymerization of ethylene oxide in the liquid phase under pressure, and bubbling gaseous ethylene oxide through alkaline solutions of the lower glycols. Both methods permit products to be obtained of various degree of polymerization, from liquids to wax-like solids. The principal factor determining the properties of the polymers is the molar ratios of ethylene oxide : glycol and ethylene oxide: water. Naturally, the more the number of ethylene oxide molecules combines with a glycol molecule the greater the molecular weight and the higher the melting point. The maximum value for the molecular weight of the polymer is determined by the nature of the catalyst and the degree of purity of the monomer. The catalyst concentration affects the properties of polyethylenoxide only at very low values of the former. The polymerization rate of the pressurized liquid reaction is determined by the temperature, catalyst concentration and conditions of contact between the monomer and catalyst. The polymerization rate in the column type of apparatus decreases with increase in molecular weight of the polymer and decrease in catalyst concentration. Two methods of purification of technical polyethylenoxide have been investigated by means of ion exchangers and electrodialysis. It has been shown that the reaction may be halted at any stage and then resumed by reestablishing the reaction conditions.