

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

O. V. Крылов, Ю. Е. Синяк

Каталитическая полимеризация окиси этилена впервые была проведена Штаудингером и Швейцером [1, 2]. В качестве катализаторов они применяли в основном щелочные металлы (К, Na) и их гидроокиси (КОН, NaOH и др.). Другие авторы применяли для полимеризации Al_2O_3 , галогениды — AlCl_3 , FeBr_3 , SnCl_4 , карбонаты щелочноземельных металлов и др. [3—10]. Получающиеся на этих катализаторах полимеры — поликсиэтилены — обычно представляют собой жидкые или воскообразные твердые тела с молекулярным весом, не превышающим нескольких десятков тысяч. Исключение представляют полимеры окиси этилена, полученные на SrCO_3 , приготовленного определенным образом, когда в отдельных случаях были получены полимеры с молекулярным весом в несколько миллионов [6].

Большинство изученных катализаторов представляет собой кислоты или основания типа Бренстеда или Льюиса. По литературным данным, на сильных основаниях типа, например, NaOH и KOH, до сих пор не удавалось получить высокомолекулярных соединений. По мнению авторов настоящей статьи, это можно объяснить, например, тем, что для полимеризации, наряду с протоноакцепторными, требуется наличие протонодорных центров, между которыми может располагаться молекула мономера — окиси этилена. Исходя из такой предпосылки, авторы предположили, что активными катализаторами полимеризации окиси этилена могут быть, наряду с щелочноземельными карбонатами, также гидроокиси щелочноземельных металлов — твердые вещества со слабыми основными свойствами.

В настоящей работе полимеризацию производили в растворе в криоскопическом бензоле при соотношении: 1 г катализатора + 20 мл бензола + 20 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (объем при 0°). Мономер очищали от влаги пропусканием через систему колонок, наполненных щелочью. Операции проводили в следующем порядке. К откаченному в высоком вакууме катализатору, помещенному в стеклянную ампулу, добавляли растворитель (C_6H_6) и при температуре жидкого азота в ампулу перегоняли окись этилена. Ампулу, погруженную в сосуд Дьюра с жидким азотом, при непрерывной откачке перепаивали и помещали в термостат при +75°. Перемешивания во время полимеризации не производили. После окончания реакции охлажденную ампулу вскрывали, содержимое ее растворяли в спирте и отделяли полимер от катализатора горячим фильтрованием. Для выделения полимера из раствора фильтрат выпаривали или осаждали полимер из раствора *n*-гексаном. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 1.

Нами также проводились опыты по полимеризации окиси этилена в других условиях — в «массе» (жидкая $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ + катализатор), в газовой фазе при низких давлениях (совместно с Е. А. Фокиной), в газовой фазе при атмосферном давлении. Результаты получались аналогичными.

Как показывают приведенные данные, каталитическая активность падает с ростом молекулярного веса щелочноземельного металла. Окиси

Таблица 1
Полимеризация C_2H_4O в бензоле при 75° на различных катализаторах

(Время полимеризации 20 час)

Катализатор	Поверхность, m^2/g	Выход полимера, %	$\eta_{уд}/c$	Молекулярный вес
Be(OH) ₂	42	85—90	0,9	105 000
Mg(OH) ₂	63	65—70	2,25	500 000
BeO	150	40		
Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ca(OH) ₂		0—10		

щелочноземельных элементов были менее активны, чем соответствующие гидроокиси. На гидроокисях Be и Mg, как видно из табл. 1, получаются полиоксиэтилены с молекулярным весом более 100 000. Гидроокиси и окиси Ca, Sr и Ba в этих условиях не вызывали полимеризации окиси этилена или же приводили к получению жидких или низкомолекулярных воскообразных полимеров¹.

Величины молекулярных весов определяли по результатам измерений вязкости $\eta_{уд}$ в водном растворе при 20° . Для расчетов использовали формулу [10]: $\eta_{уд}/c = K_m M^\alpha$, где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; c — концентрация раствора в g на 100 g ; M — молекулярный вес; $K_m = 9,8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,59$. Интервал концентраций растворов для изучения вязкости обычно составлял от 0,05 до 1 %.

Синтезированные полимеры не растворялись в эфире, *n*-гексане; слабо растворялись в ацетоне, CCl_4 , бензоле; хорошо растворялись в H_2O и этиловом спирте.

Молекулярный вес полиоксиэтилена, по данным некоторых авторов [1—3], остается постоянным в течение всего процесса полимеризации, т. е. реагирующая система состоит из мономера и полимера с максимальным молекулярным весом, а продукты с промежуточным молекулярным весом отсутствуют.

Таблица 2
Полимеризация окиси этилена на Be(OH)₂ при 75°

Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	$\eta_{уд}/c$	Молекулярный вес
4	5,7	0,17	6 200
9	50,3	0,48	28 600
20	78	0,73	72 500
29	90	0,85	115 000

В табл. 2 приведены полученные нами данные о кинетике полимеризации окиси этилена на Be(OH)₂, которые указывают на непрерывный рост молекулярного веса полимера в процессе полимеризации. Увеличение молекулярного веса идет почти симбатно росту общего количества образовавшегося полимера. Эти результаты указывают на возможность получения на гидроокиси бериллия полимеров различного молекулярного веса и говорят в пользу ступенчатого механизма [8] реакции полимеризации окиси этилена. На тех же катализаторах нами изучалась полимеризация окиси пропилена. Большинство гидроокисей и окисей щелочноземельных металлов практически не вызывает полимеризации окиси пропилена. После 30-дневной экспозиции при 75° лишь на Be(OH)₂ и

¹ При 90° на гидроокисях Ca, Sr и Ba нами получены полиоксиэтилены с мол. весом в несколько млн. (Прим. при коррект.).

BeO были получены небольшие количества полиоксипропилена.
Авторы благодарят С. З. Рогинского за ценные советы и указания.

Выводы

1. Изучена полимеризация оксиэтилена на окисях и гидроокисях металлов главной подгруппы второй группы периодической системы Менделеева.
2. Процесс полимеризации C_2H_4O протекает с наибольшими скоростями на $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$.
3. В ходе полимеризации C_2H_4O на $Be(OH)_2$ наблюдается непрерывное увеличение молекулярного веса.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, O. Schweitzer, Ber., 62, 2395, 1929.
2. Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ—Химтеорет., Л., 1935.
3. H. Staudinger, H. Lohmann, Ann. Chem. Soc., № 1, 41, 1933
4. A. K. Gupta, J. Soc. Chem. Ind., 68, 179, 1949.
5. H. Hibbert, S. L. Perry, J. Research, 8, 102, 1933.
6. F. N. Hill, F. E. Bailey, J. T. Fitzpatrick, Industr. and Engng. Chem., 50, 5, 1958.
7. F. E. Bailey, G. M. Powell, K. L. Smith, Industr. and Eng. Chem., 50, 8, 1958.
8. S. Perry, F. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2599, 1940.
9. R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt. Сб.: Химия и технология полимеров, № 1, 74, 1960.
10. R. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 161, 1959.

NEW CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE

O. V. Krylov, Yu. E. Sinyak

Summary

New catalysts belonging to the main subgroup of the second group of the Mendeleev System, namely $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, BeO have been found for the polymerization of ethylene oxide. The polymers obtained with these contacts are of a molecular weight up to 500 000. The most active of the catalysts is beryllium hydroxide. The molecular weight of the polymer was found to increase in the course of polymerization on $Be(OH)_2$. The results obtained bear evidence of a stepwise mechanism of ethylene oxide polymerization. The catalytic activity of the compounds is attributed by the authors to two centers on the surface, proton donors and proton acceptors. Under such conditions propylene oxide afforded insignificant amounts of liquid and oily polymers.