

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

№ 2

Том VIII

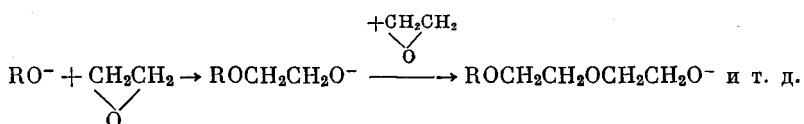
УДК 66.095.26+678.55

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов

Известно, что α -окиси полимеризуются в присутствии различных катализаторов, в том числе оснований, таких как гидроокиси и алкоголяты щелочных металлов. Штокбаргер [1] изучил полимеризацию окиси этилена в присутствии бутилата натрия. Однако Прайсу [2] не удалось получить полимеров окиси пропилена при действии на нее гидроокисей лития и натрия, а также амида и метилата натрия, в то время как с гидроокисью калия полимеризация протекала уже при комнатной температуре. Подробное исследование кинетики полимеризации арил- и алкилглицидиловых эфиров в присутствии гидроокисей и алкоголятов проведено Сорокиным и сотрудниками [3]. Они нашли, что процесс включает автокатализический период, продолжительность которого сокращается, а скорость реакции на стационарном участке увеличивается при добавлении воды или спиртов. При этом скорость ее линейно зависит от концентрации основания.

Все упомянутые авторы принимают анионный механизм полимеризации α -окисей, согласно которому раскрытие окисного цикла достигается только за счет нуклеофильной атаки аниона:



В наших работах [4] показано, что в реакциях окиси этилена с различными органическими веществами при их катализе основаниями важная роль принадлежит соединениям, содержащим достаточно подвижный атом водорода (воде, спиртам и др.), причем скорость реакции пропорциональна концентрациям этих протонодонорных агентов. В связи с этим представлялось интересным изучить кинетику полимеризации α -окисей, в особенности в присутствии чистых алкоголятов, и в то же время выявить роль протонодонорных агентов в этом процессе.

В цитированных выше работах не принималось специальных мер для осушки реагентов и особенно для получения гидроокисей и алкоголятов, свободных от воды или спирта. Мы тщательно сушили растворители металлическим натрием и применяли окись этилена, перегнанную над твердой едкой щелочью. Получение алкоголятов осуществлялось в растворе в жидким аммиаке из абсолютированных спиртов [5], что дает наилучшую гарантию отсутствия в них свободного спирта. Для опытов использовали только свежеприготовленные алкоголяты, содержащие, по результатам анализа, 99,8—100% алкоголята.

Для проверки возможности полимеризации окиси этилена (ОЭ) в отсутствие протонодонорных агентов раствор ее в этиловом эфире в присутствии метилата калия нагревали в автоклаве при 100° в течение 6—7 час. После отгонки растворителя и вакуумирования остатка в течение 3—4 час. получены полимеры в виде густых темно-желтых жидкостей или паст. Их молекулярные веса определены криоскопическим методом в бензole (табл. 1).

Таблица 1

Продукты полимеризации окиси этилена

Загружено в автоклав, г	Получено полимера, г	Мол. вес	
		найдено	вычислено
алкоголята	ОЭ		
1,9901	12,6	12,5	606
1,4944	12,6	12,5	794
1,0006	12,6	12,0	921
0,5016	12,6	12,2	1830
			513
			660
			950
			1826

В последней графе таблицы приведены величины молекулярных весов, вычисленные по формуле: $M = 44 \cdot n + 70$, где n — отношение молей окиси и алкоголята, взятое для реакции, и 70 — молекулярный вес метилата калия. Удовлетворительное соответствие найденного и вычисленного молекулярного веса показывает, что строение полимера выражается формулой:



Кинетику полимеризации ОЭ изучали при $110 \pm 0,1^{\circ}$ манометрическим методом [4] в растворах в хлорбензоле и анизоле. Было проверено, что в этих условиях алкоголяты не реагируют с хлорбензолом. В отсутствие протонодонорных агентов полученные кинетические кривые (рис. 1, кривые 1, 4) показывают наличие индукционного периода, после которого экспериментальные точки начинают хорошо укладываться на прямую в координатах: логарифм парционального давления ОЭ — время. Таким образом, в этом втором периоде реакции ее порядок по ОЭ является первым, и константу скорости рассчитывали по наклону прямой.

Таблица 2

Полимеризация окиси этилена в присутствии метилата калия в хлорбензоле при 110°

Концентрации, моль/л	Продолжительность индукционного периода, мин	Количество окиси этилена, прореагировавшей в индукционном периоде, моль/л
алкоголята	ОЭ	
0,0304	0,38	9,0
0,0368	0,39	14,0
0,0440	0,36	15,5
0,0553	0,38	17,6
		0,085
		0,120
		0,136
		0,230

Индукционный период, замеченный также Сорокиным [3] при полимеризации глицидиловых эфиров, имеет, по нашему мнению, своей причиной гетерогенность реакции в первой ее стадии. Действительно, реакционная масса является в это время мутной и осветляется только при переходе ко второй стадии. По-видимому, алкоголят полностью растворяется лишь при присоединении к нему определенного числа оксиэтильных групп, т. е. при превращении его в производное метоксиполиэтиленгликоля (табл. 2).

На рис. 1 (прямые 2, 3) приведены две характерные кинетические кривые для реакции полимеризации ОЭ, проводившейся в присутствии метилата калия с добавками протонодонорного агента — этилцеллозолизва. В этом случае раствор с самого начала является гомогенным, индукцион-

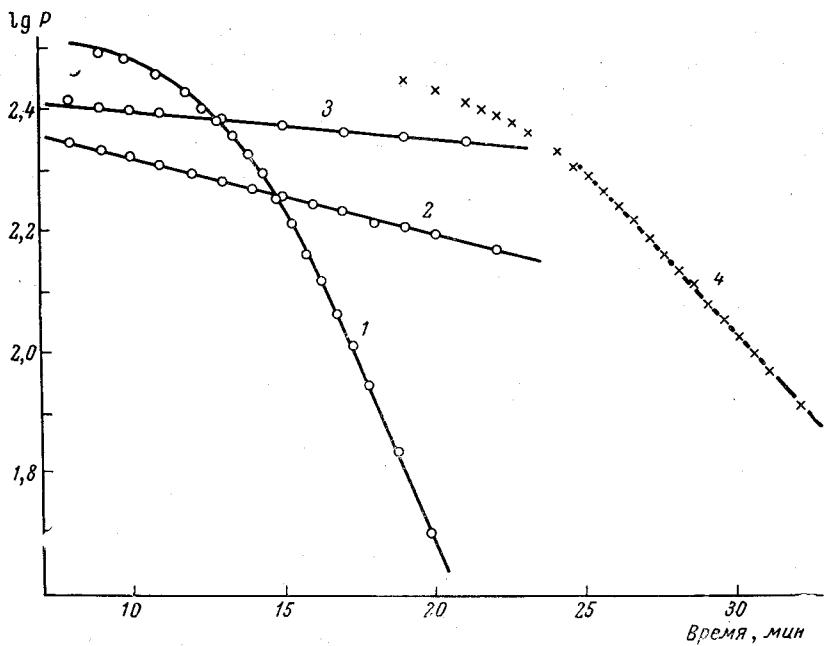


Рис. 1. Кинетические кривые реакции полимеризации окиси этилена в присутствии метилата калия при 110°:
 1 — $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,05 \text{ моль/л};$ 2 — $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,05 \text{ моль/л}; [\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}] = 0,0773 \text{ моль/л};$
 3 — $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,05 \text{ моль/л}; [\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}] = 0,32 \text{ моль/л};$ 4 — $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,0274 \text{ моль/л}.$
 1, 2, 3 — в растворе в хлорбензоле, 4 — в аниsole.

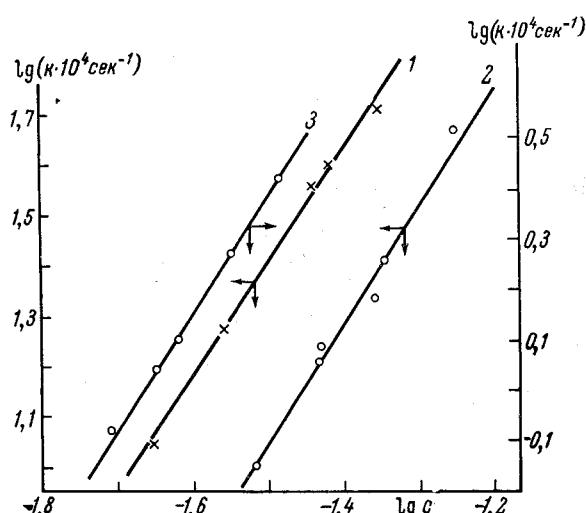


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации метилата калия (c):
 1 и 2 — окись этилена при 110° в растворах в аниsole
 (1) и хлорбензоле (2); 3 — фенилглицидиловый эфир при 100° без растворителей

ный период отсутствует и экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую в координатах: логарифм концентрации ОЭ — время. Следует отметить более низкую скорость реакции в этих опытах, как и в других аналогичных случаях, по сравнению с линейным участком кривых при полимеризации окиси в отсутствие спирта.

Для определения кинетических закономерностей реакции в отсутствие протонодонорных агентов пригоден, естественно, только линейный участок кинетических кривых, когда процесс протекает в гомогенной среде. Его порядок по алкоголяту определяли в сериях опытов с различными концентрациями метилата калия в растворах в хлорбензоле и анизоле; результаты приведены на рис. 2 (прямые 1 и 2) в координатах: логарифм константы скорости — логарифм концентрации катализатора. Наклон полученных прямых, равный порядку реакции по метилату калия, оказался равным 2,06 и 2,25, причем в анизоле реакция идет быстрее, чем в хлорбензоле.

Неожиданный второй порядок реакции по алкоголяту, не согласующийся с данными Сорокина и сотрудников [3], заставил нас проверить этот факт для полимеризации фенилглицидилового эфира в присутствии метилата калия без растворителей, т. е. в условиях, в которых работали упомянутые авторы. За протеканием реакции во времени мы следили по концентрации эпоксидных групп, которые определялись по методу Николета — Поултера [6]. Опыты проводили при $100 \pm 0,2^\circ$ в реакционном сосуде объемом 30 мл, из которого время от времени отбирали пробы для анализа. До 40—50%-ного превращения фенилглицидилового эфира экспериментальные точки хорошо укладывались на прямую: логарифм концентрации — время, по наклону которых рассчитывались константы скорости реакции первого порядка. Индукционного периода не наблюдалось, так как мы работали с небольшими концентрациями метилата калия, при которых он давал прозрачный гомогенный раствор в фенилглицидиловом эфире. Результаты этих опытов изображены на рис. 2 (прямая 3), из наклона которой (2,07) следует, что второй порядок по алкоголяту в условиях отсутствия протонодонорных агентов при полимеризации окисей является общим явлением.

Кроме метилата калия, в качестве катализаторов были испытаны метилаты лития, натрия и рубидия. Сравнение их активностей проводили для линейного участка кривых при $110 \pm 0,1^\circ$ при полимеризации ОЭ в анизоле в отсутствие протонодонорных агентов (табл. 3).

Метилат лития оказался совершенно неактивным, а в присутствии натриевого производного скорость полимеризации была очень небольшой. Метилаты калия и рубидия обладают высокой каталитической активностью, почти одинаковой для обоих алкоголятов. Эти данные согласуются с результатами Прайса [2].

Обсуждение результатов

Представление о бимолекулярном механизме раскрытия окисного цикла под действием оснований, впервые выдвиннутое Бойдом и Марлем [7] для реакции ОЭ с фенолами, получило впоследствии широкое распространение, в том числе и для полимеризации окисей в присутствии оснований [1—3]. Однако в последнее время ряд исследователей [4, 8] нашли, что некоторые из реакций окисей являются в действительности тримолекулярными, и в кинетическое уравнение входит концентрация протонодонорного агента (кислоты, фенола или спирта):

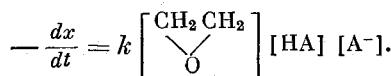
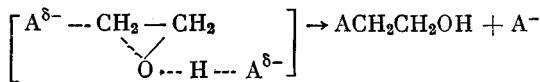


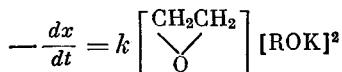
Таблица 3
Кatalитическая активность метилатов различных металлов при полимеризации окиси этилена в отсутствие протонодонорных агентов

Катализатор	Концентрации, моль/л		$k \cdot 10^4$, сек^{-1}
	алкоголята	ОЭ	
Метилат лития	0,0770	0,364	0
Метилат натрия	0,0438	0,385	0,314
Метилат калия	0,0233	0,340	13,6
Метилат рубидия	0,0233	0,366	14,0

Роль последнего состоит в том, что в переходном состоянии он связывается с кислородным атомом окиси, способствуя раскрытию цикла [4]:

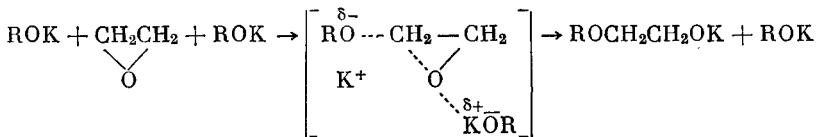


С этой точки зрения для полимеризации окисей в присутствии оснований можно было предвидеть две возможности: или она вообще невозможна при полном отсутствии протонодонорных агентов, а все литературные данные о ней обусловлены недостаточной очисткой катализаторов от воды и спиртов, или алкоголяты, являясь наиболее активными нуклеофильными агентами, способны сами раскрывать цикл без помощи протонодонорных агентов по бимолекулярной реакции. Ни одно из этих предположений не подтвердилось. Полученные нами результаты определенно показывают, что эта реакция имеет первый порядок по окиси и второй по алкоголяту:



и, как и ранее упомянутые, является тримолекулярной. Напрашивается вывод, что одна из молекул алкоголята осуществляет нуклеофильную атаку углеродного атома окиси, а другая заменяет протонодонорный агент в переходном состоянии, связываясь с кислородным атомом окиси и этим помогая раскрытию цикла. Веским аргументом в пользу этого предположения является резкое различие в каталитической активности алкоголятов калия и рубидия, с одной стороны, и лития и натрия, с другой. Атомы калия и рубидия имеют значительно меньший ионизационный потенциал, что обеспечивает большую возможность их взаимодействия с неподеленными электронами кислородных атомов окиси. Последние могут, кроме того, занимать d -электронные уровни атомов калия и рубидия, отсутствующие у лития и натрия.

Таким образом, механизм полимеризации α -окисей в отсутствие протонодонорных агентов получает неожиданную общность с механизмом других реакций раскрытия окисного цикла. Этот процесс также проходит через тримолекулярное переходное состояние:



и в результате ступенчатой реакции со всеми новыми молекулами окиси образуется полимер, у которого средняя длина цепи точно соответствует отношению взятых количеств окиси и катализатора.

Роль протонодонорных агентов (воды или спиртов) при полимеризации окисей не является столь простой. Их добавка ведет к уменьшению молекулярного веса полимера [3], и они участвуют в раскрытии цикла по ранее приведенной схеме. Однако, если бы это их влияние было единственным, присутствие протонодонорных агентов должно было бы привести к увеличению скорости реакции. Однако в случае алкоголятов калия скорость полимеризации даже уменьшается при добавлении протонодонорных агентов. Единственное объяснение этого состоит в предположении о сильной сольватации алкоголята протонодонорным агентом и происходящем при этом снижении его нуклеофильной активности. Результат этой сольватации оказывается также на увеличении растворимости алкоголята, ведущей к исчезновению индукционного периода реакции.

Выводы

1. Изучение полимеризации окиси этилена и фенилглицидилового эфира чистым метилатом калия в отсутствие протонодонорных агентов показало, что реакция имеет первый порядок по окиси и второй по алкоголюту. Метилаты лития и натрия имеют незначительную катализическую активность.

2. Предложен механизм полимеризации окисей через тримолекулярное переходное состояние, в котором протонодонорный агент или вторая молекула алкоголята осуществляют взаимодействие с кислородным атомом окиси, помогая раскрытию цикла.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. Stockburger, J. D. Brandner, J. Amer. Oil Chemist Soc., **40**, 590, 1963.
2. C. C. Price, M. Osgan, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4787, 1956.
3. М. Ф. Сорокин, З. А. Коchnova, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, 6; 1962, № 3, 4.
4. Н. Н. Лебедев, К. А. Гуськов, Кинетика и катализ, **4**, 116, 1963; **5**, 446, 1964; Н. Н. Лебедев, В. Ф. Швед, Кинетика и катализ, **5**, 989, 1964; Труды МХТИ, **42**, 72, 1963.
5. E. Chabla y, Ann. chimie, **8**, 145, 1917.
6. B. N. Nicolett, T. C. Poulter, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1186, 1930.
7. D. Boyd, E. Marle, J. Chem. Soc., **110**, 2117, 1914.
8. S. Sakai, J. Yshii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Engng. Sec., **61**, 1473, 1958; Chem. and Chem. Ind. Japan, **15**, 833, 1962; B. Wojtech, Makromolek. Chem., **66**, 180, 1963.

TO THE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF α -OXIDES IN PRESENCE OF BASES

N. N. Lebedev, Yu. I. Baranov

S u m m a r y

Studying of kinetics of ethylene oxide and phenylglycidyl ether polymerization caused by potassium methoxide in absence of proton-donating agents has shown that the reaction is of the first order with respect to oxide and of the second order with respect to alkoxide. This proves the trimolecular mechanism of oxide ring opening namely the alkoxide cation is binded to the oxide oxygen atom facilitating ring opening reaction. It was corroborated with found low catalytic activity of lithium and sodium alkoxides. Water and alcohols act in two ways. They either solvate alkoxide thus reducing its nucleophilic reactivity or take part in the reaction as proton-donating agents instead of the second alkoxide molecule.