

2. Рассчитаны константы двойного обмена и представлен следующий ряд сродства ионов металлов к поливиниламину сетчатой структуры:
 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
27 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Динь Суан Динь, Высокомолек. соед., **Б9**, 211, 1967.
2. В. М. Бондаренко, Диссертация, 1966.
3. Р. Тейссиé, Makromolek. Chem., **66**, 133, 1963.
4. Р. Тейссиé, С. Десоепе, М. Т. Тейссиé, Makromolek. Chem., **84**, 51, 1965.
5. Р. Тейссиé, Chimia, **20**, 45, 1966.
6. А. Ф. Николаев, И. Скондак, Высокомолек. соед., **7**, 101, 1965.
7. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Н. С. Пивненко, Укр. химич. ж., **32**, 334, 1966.
8. К. Б. Яцмировский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.
9. Современная химия координационных соединений, под ред. Д. Льюиса и Р. Уилкинса, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. В. И. Горшков, Ю. З. Королев, Вестник МГУ, 1966, № 1, 16.
11. Г. В. Муромцева, К. М. Ольшанова, Сб. Теория ионного обмена и хроматографии, изд-во «Наука», 1968, стр. 62.

УДК 541.64:678.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ АЛКОГОЛЯТОВ

К. С. Казанский, А. Н. Тарасов, Н. Я. Турова

Различные производные щелочноземельных металлов являются активными катализаторами полимеризации эпоксидов [1] и используются, в частности, для синтеза высокомолекулярных полимеров окиси этилена [2]. Механизм действия этих катализаторов, природа активных частиц, влияние иона металла и среды на их активность, однако, неясны. Цель настоящей работы — выяснение общих закономерностей полимеризации и сопоставления свойств щелочных и щелочноземельных катализаторов.

Экспериментальная часть

Щелочноземельные алкоголяты — этилаты Ca, Sr, Ba и метилат Ba были получены реакцией металлов с избытком спирта и последующим глубоким вакуумированием ($\sim 10^{-5}$ мм, 100°). Анализ показывает полное отсутствие спирта в конечном образце [3]. Катализаторы хранили в вакууме и дозировали в очищенном аргоне.

Полимеризацию исследовали калориметрически в запаянных ампулах [4]. Образующийся полимер растворяли в ацетоне, катализатор осаждали током CO_2 , центрифугировали, а полимер осаждали либо охлаждением, либо избытком гептана и сушили в вакууме. Молекулярные веса определяли по вязкости растворов в бензоле [5].

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые полимеризации в массе для всех изученных инициаторов имели отчетливую S-образную форму (рис. 1). Это явление, общее для кинетики анионной полимеризации эпоксидов, может быть обусловлено нерастворимостью исходного катализатора и последующим переходом его в раствор, изменением свойств среды (диэлектрической по-

стоянной или сольватирующей способности в ходе полимеризации), а также действительно медленным инициированием ($k_n \ll k_p$).

В данном случае полимеризующаяся система заметно гетерогенна в течение всего периода ускорения, и это следует признать основной причиной нестационарности начальной стадии*. Подтверждением такого вывода являются опыты с добавками мономера в систему, где полимеризация уже завершилась, процесс в этом случае протекает стационарно, начиная от момента смешения реагентов (рис. 1, кривая 1), а реакционная смесь визуально гомогенна.

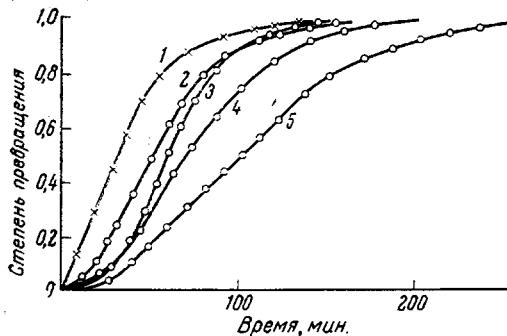
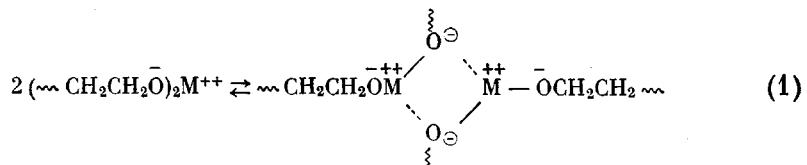


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации окиси этилена в присутствии катализаторов:
1 — «живого» формполимера на основе $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 0,08 моль/л, 79°; 2 — $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 0,08 моль/л, 79°;
3 — $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 0,038 моль/л, 99°; 4 — $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 0,06 моль/л, 99°; 5 — $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$, 0,10 моль/л, 79°; 1—3, 5 — в мас-
се; 4 — в диметилсульфоксиде

меру. Зависимость константы скорости полимеризации k_1 , сек^{-1} от концентрации катализатора во всех случаях не линейна и близка к закону $w \sim c^{\frac{1}{2}}$ (рис. 2); небольшие вариации наблюдаемого порядка (0,65 для $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; 0,54 для $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и 0,40 для $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$) могут быть обусловлены погрешностями эксперимента. Дробный порядок по инициатору связан, по-видимому, с димеризацией активных центров (M — металл)



подобно тому, как это происходит во многих других анионных системах [6—8].

Необходимо отметить, что нелинейность зависимости скорости от концентрации инициатора может быть обусловлена и другими причинами, например микрогетерогенностью системы, существованием насыщенной концентрации инициатора и т. п., однако это вряд ли применимо к исследуемой системе.

Действительно, измерения молекулярных весов полимеров показывают, что в случае алкоголятов Ba, например, все алкооксидные группы участвуют в полимеризации. На рис. 3 наблюдавшиеся вискозиметрические молекулярные веса сопоставлены с вычисленными по уравнению

$$M = \frac{\alpha [M]_0}{[I]_0}, \quad (2)$$

* Период термостатирования не превышал, в большинстве случаев, 1—2 мин.

где $[M]_0$ и $[I]_0$ — исходные концентрации мономера и инициатора; α — степень превращения. Соотношение $\bar{M}_w / \bar{M}_{выч}$ близко к $1/2$ для $Ba(OCH_3)_2$, что соответствует, очевидно, участию обеих этоксильных групп в инициировании полимеризации. Данные для этилата Sr показывают, что в этом случае только одна из аллоксильных групп инициирует рост цепи. Другая, видимо, в силу изменения ее полярности или каких-либо других причин не способна к присоединению мономера, во всяком слу-

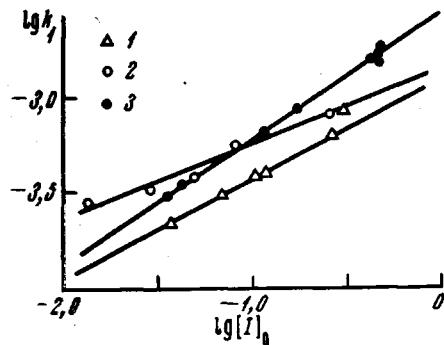


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости полимеризации ($k_1 = d \ln M / dt$, $сек^{-1}$) от концентрации катализатора (моль/л):

1 — $Ba(OCH_3)_2$, 79°; 2 — $Ba(OCH_3)_2$, 79°; 3 — $Sr(OCH_3)_2$, 99° (в массе)

Рис. 3. Сопоставление наблюдаемого и вычисленного по уравнению (2) молекулярных весов:

1 — $Sr(OCH_3)_2$, 2 — $Ba(OCH_3)_2$

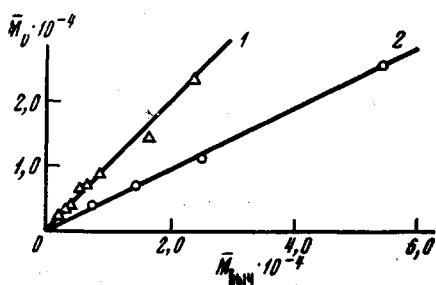


Рис. 3

чае при данной температуре. Этот факт интересен с той точки зрения, что сохранение одной из активных групп инициатора вблизи иона металла возможно позволит более широко регулировать активность центров роста цепи.

Совпадение \bar{M}_w с $\bar{M}_{выч}$, т. е. фактически с \bar{M}_n (рис. 3), свидетельствует одновременно об узком молекулярно-весовом распределении (МВР) образующихся полимеров. Данные по гель-хроматографии показывают, что кривые МВР точно согласуются с распределением Пуассона $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,01 - 1,03$; небольшие отклонения наблюдали лишь при малых глубинах превращения и низких соотношениях $[M]_0 / [I]_0$. Наличие медленной стадии инициирования, которое должно приводить к уширению МВР, нивелируется, видимо, быстрым обменом между двумя типами активных центров — мономерным и димерным. Интересно, что обмен с гидроксильными группами не является в случае щелочноземельных инициаторов достаточно быстрым, поскольку введенный в систему полиэтиленгликоль не участвует в полимеризации и выделяется в неизменном виде при гель-хроматографии. Этот вывод следует, однако, проверить опытами с низкомолекулярными спиртами.

Полимеризация протекает, таким образом, без обрыва и передачи цепи; наблюдаемый коэффициент полимеризации растет линейно с конверсией в ходе всего процесса и возрастает затем при новом добавлении мономера.

Наличие ассоциации активных центров не позволило нам получить непосредственно значения истинных констант скорости роста цепи, поскольку наблюданная константа скорости включает в себя константу равновесия (1). Можно сделать, однако, некоторые качественные выводы. Удельная скорость полимеризации $w / [I]_0$ заметно возрастает при переходе от Ca к Ba; сопоставимые скорости наблюдаются при полимеризации

в среде мономера для $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ при 79° и $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ при 99° (рис. 2). Заметим, что, по предварительным данным, наблюдаемая энергия активации этих процессов близка к 15 ккал/моль. Полимеризацию в массе в присутствии $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ вообще не наблюдали; она шла с заметной скоростью лишь в высокополярном диметилсульфоксида (рис. 1). Рост активности с увеличением радиуса катиона является, таким образом, общей закономерностью анионной полимеризации окиси этилена [6, 7, 9]. Установление истинных причин ее требует более глубокого анализа.

Можно предположить, что при полимеризации на щелочноземельных катализаторах более существенной окажется роль растворителя, поскольку электростатические взаимодействия небольших по размеру двухзарядных ионов металла, естественно, более сильны. Мы действительно наблюдали полное отсутствие полимеризации в тетрагидрофуране ($\epsilon = 7,9$) в случае $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и значительный рост скорости при переходе от мономера ($\epsilon = 13$) к гексаметилфосфорамиду ($\epsilon = 26$) и диметилсульфоксиду ($\epsilon = 45-49$) — соотношение скоростей в этом случае составляло 1 : 10 : 80 соответственно. При полимеризации окиси этилена в присутствии щелочных катионов этот эффект значительно менее выражен.

Авторы благодарят С. Г. Энтелиса за постоянный интерес к работе и полезные замечания.

Выводы

1. Исследована полимеризация окиси этилена в присутствии этилатов Ca , Sr , Ba и метилата Ba при $80-100^\circ$.
2. Установлен ряд закономерностей, общих для анионной полимеризации в присутствии щелочноземельных и щелочных катионов: автоускорение процесса, дробные порядки по активным центрам, отсутствие обрыва и передачи цепи, рост активности с увеличением радиуса катиона.
3. Наблюдается значительное ускорение полимеризации в полярных средах (гексаметилфосфортриамид, диметилсульфоксид) и сильное влияние растворителя на скорость процесса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Фурукава, Т. Сагуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
2. F. F. Bailey, Пат. США, 3031439, 1962; Chem. Abstrs, 57, 2434, 1962; Пат. США, 3100750, 1963; Chem. Abstrs, 60, 24360, 1964.
3. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Изв. АН СССР, серия неорганич. материалы, 3, 351, 1967.
4. К. С. Казанский, В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 274.
5. C. Sadron, P. Rempp, J. Polymer Sci., 29, 127, 1958.
6. С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Сб. Успехи физики и химии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 324.
7. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., А12, 2114, 1970.
8. L. I. Fetter, J. Polymer Sci., B2, 425, 1964.
9. Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 198, 1966.