

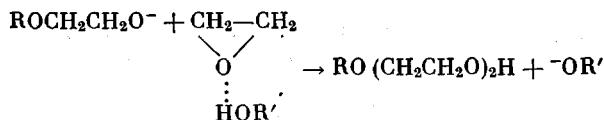
УДК 541.64:678-13

**АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСЕЙ ЭТИЛЕНА
И ПРОПИЛЕНА**

Г. А. Гладковский, Е. В. Рыженкова

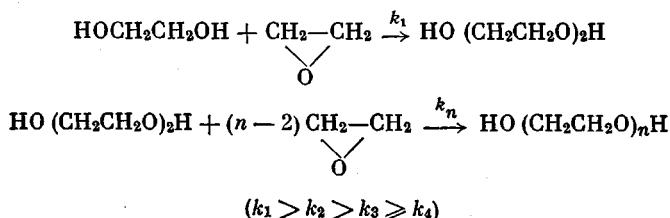
Блок- и статистические сополимеры окисей олефинов, в частности окиси этилена (ОЭ) и окиси пропилена (ОП), находят широкое применение в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ [1] и исходных продуктов для полиуретанов различного назначения [2].

Анионная полимеризация окисей олефинов — ступенчатый безобрывный процесс, каждый акт которого состоит в нуклеофильном раскрытии окисного кольца алкоголятом полимерного спирта [3]



На первый взгляд реакция сополимеризации окисей может служить удобным объектом для изучения общих закономерностей сополимеризации, поскольку все четыре элементарные реакции могут быть легко моделированы, и из констант скоростей индивидуальных реакций можно рассчитать константы сополимеризации, пользуясь не уравнением Алфрея — Прайса, а модельными системами. Для этого требуется сделать всего лишь два допущения, которые необходимы и при выводе уравнения сополимеризации, а именно допущения о независимости константы скорости от длины цепи и о независимости относительной реакционной способности алкоголятов от присутствия других спиртов.

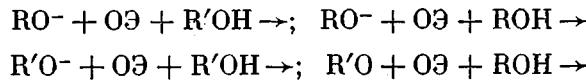
Что касается первого допущения, то по данным Вейбела [4] реакционная способность гидроксила оксиэтильной группы не зависит от строения остальной части молекулы. Более точные данные японских исследователей [5] показывают, однако, что относительная кислотность и реакционная способность полигликолей падает с увеличением длины цепи, по крайней мере, для первых четырех членов ряда



Тем не менее, в качестве первого приближения можно использовать относительную реакционную способность окисей в первых актах присоедине-

ния подобных реакций, например, отношение констант скоростей реакций с метиловым эфиром этилен- и пропиленгликолей.

Второе допущение также не может быть строго обосновано, так как относительная реакционная способность алкоголятов зависит от специфической сольватирующей способности среды [6] и, в частности, от кислотности присутствующих спиртов. Однако если исходить из предположения о согласованном тримолекулярном механизме реакции [7], то влияние «постоянного» спирта можно учесть, рассматривая в системе из двух спиртов и одной окиси четыре элементарных реакции



В этом случае сополимеризацию надо описывать восемью уравнениями. В выбранной нами системе, однако, скорость реакции со смесью спиртов равна сумме скоростей реакций с каждым спиртом в пределах ошибки опыта.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Окись пропилена и этилена выдерживали над твердой KOH и переконденсировали непосредственно перед опытом. Хлорбензол и метиловый эфир этиленгликоля использовали после фракционированной перегонки на колонке.

Метиловый эфир пропиленгликоля получали при действии недостатка окиси пропилена на раствор метилата Na в метиловом спирте при 80° и выделяли фракционированной разгонкой на колонке при атмосферном давлении, n^{21} 1,4032.

Методика проведения экспериментов. Опыты проводили на установке с терmostатированным манометром. Реакционную смесь готовили растворением калия в спирте или смеси спиртов и разбавляли необходимым количеством хлорбензола. Окись добавляли по весу к раствору, залитому в ампулу. Ампулу соединяли с манометром, замораживали жидким азотом и вакуумировали вместе с манометром. Обогрев ампулы и манометра осуществляли от одного термостата; температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Скорость реакции определяли по изменению парциального давления окиси p , для чего показания манометра пересчитывали с учетом поправки на температуру ртути, остаточное давление воздуха в трубке манометра и давление паров растворителя. Кинетические данные во всех случаях хорошо укладывались на прямые в координатах $\lg p$ — время, из наклона которых определяли константы скорости реакции.

Результаты и их обсуждение

Порядок реакции. Первый порядок по окиси, который неоднократно наблюдался как для полимеризации [3], так и для других случаев нуклеофильного раскрытия окиси [7], следует в нашем случае непосредственно из линейности кинетических кривых в координатах $\lg p$ — время. Порядок по щелочному катализатору в некоторых случаях отличается от единицы,

Энергия активации и предэкспоненциальные множители реакции ОЭ и ОП с первичным и вторичным спиртами

Спирт	Окись	Константа	$E, \text{ ккал}/\text{моль}$	$K_0, \text{ л}^2/\text{сек}$
Метиловый эфир этиленгликоля	ОЭ	k_{11}	19,2	$7,51 \cdot 10^8$
То же	ОП	k_{12}	17,5	$15,32 \cdot 10^6$
Метиловый эфир пропиленгликоля	ОЭ	k_{21}	19,2	$5,61 \cdot 10^8$
То же	ОП	k_{22}	17,3	$7,29 \cdot 10^6$

что по мнению Джи [8] связано с неполной диссоциацией алкоголята. Для системы метиловый эфир этиленгликоля — ОЭ в хлорбензоле, как это следует из рис. 1, *a*, порядок по катализатору практически равен 1. Что касается порядка по спирту, то, хотя тримолекулярность реакции в настоящее

время не вызывает сомнения, формальный кинетический порядок, как правило, отличается от 1. Так, Джи [8] считал, что зависимость скорости реакции от концентрации спирта вызвана изменением диэлектрической постоянной среды ϵ , поскольку константа второго порядка линейно зависит от ϵ .

В работах Патата [7] и Лебедева [9] убедительно показано, что спирт, с одной стороны, ускоряет реакцию за счет протонирования окисного кольца, с другой — замедляет из-за снижения нуклеофильности алкоголята, что, в конечном счете, приводит к дробному формальному кинетическому порядку.

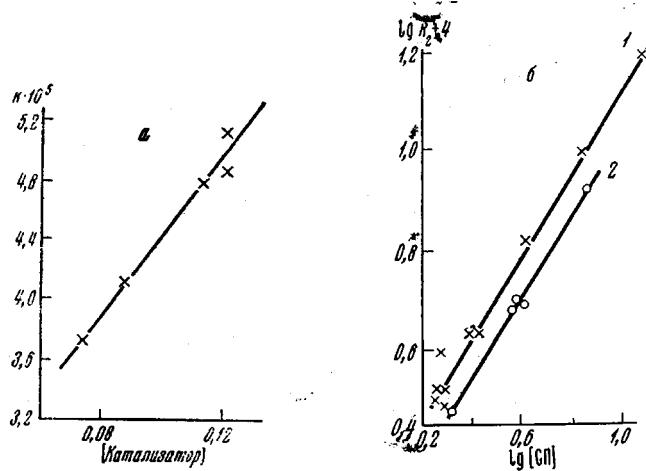
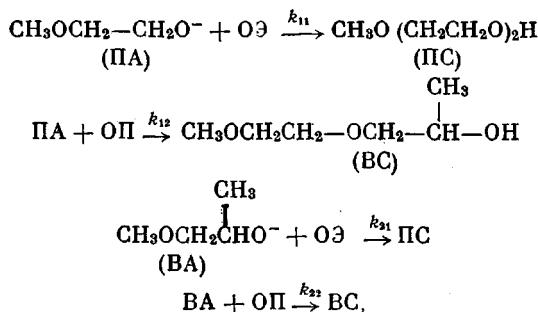


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции окиси этилена с первичным спиртом от концентрации катализатора (а) и спирта (б): с первичным спиртом (1), со вторичным (2)

В нашем случае формальный кинетический порядок по спирту равен 0,8 (рис. 1, б) для реакции ОЭ с метиловым эфиром этилен- и пропиленгликолей (первичный и вторичный спирты). Эта зависимость получена, однако, без учета изменения среды; зависимость констант скоростей второго и третьего порядков от диэлектрической постоянной, рассчитанной по аддитивности (что может служить лишь грубым приближением для оценки ϵ), изображена на рис. 2.

Кажущаяся энергия активации и относительная реакционноспособность алкоголятов. Константы скоростей всех четырех элементарных реакций определены в хлорбензоле при концентрации спирта 2 моль/л, катализатора 0,05—0,1 моль/л в интервале температур 60—95°.



где ПС и ПА — первичный спирт и его алкоголят; ВС и ВА — вторичный спирт и его алкоголят.

Кажущиеся энергии активации E и предэкспоненциальные множители K_0 , определенные графически из рис. 3, приведены в таблице.

Найденные значения E для концентрации спирта 2 моль/л соответствуют данным [9].

Совпадение величин энергий активации реакции окисей с первичным и вторичным спиртами подтверждает сделанный ранее вывод [11] о независимости относительной реакционной способности спиртов от температуры.

Если исходить из предположения о независимости реакционной способности алкоголятов от присутствия спир-

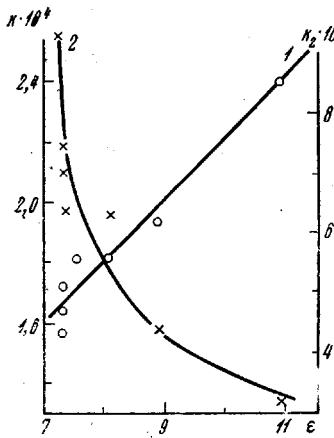


Рис. 2

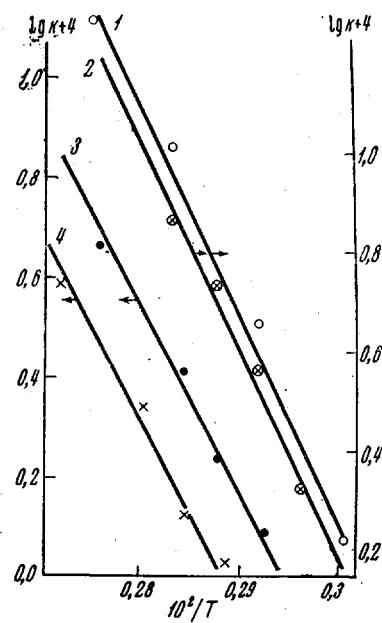


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакции второго (1) и третьего (2) порядков от диэлектрической постоянной

Рис. 3. Энергия активации реакции окисей со спиртами. Окись этилена с метиловым эфиром этиленгликоля (1); пропиленгликоля (2); окись пропилена с метиловым эфиром пропиленгликоля (3) и этиленгликоля (4)

та, то константа относительной реакционной способности спиртов C может быть рассчитана из констант скоростей отдельных реакций и кислотности спиртов k_e , приведенной в литературе [10]

$$\text{ПА} + \text{ОЭ} \xrightarrow{k_{11}} \text{ПС}; \quad -\frac{dx}{d\tau} = k_{11}[\text{ОЭ}][\text{ПА}]$$

$$\text{ВА} + \text{ОЭ} \xrightarrow{k_{21}} \text{ПС}; \quad -\frac{dy}{d\tau} = k_{21}[\text{ОЭ}][\text{ВА}]$$

$$\text{ПА} + \text{ВС} \rightleftharpoons \text{ПС} + \text{ВА}, \quad k_p = \frac{k_e^{\text{ВС}}}{k_e^{\text{ПС}}}$$

$$\frac{dx}{dy} = C \frac{(\text{ПС})}{(\text{ВС})}, \quad C = \frac{k_{11}}{k_{21} k_p}$$

Рассчитанные таким образом значения C для ОЭ и ОП равны соответственно 6.1 ± 0.5 и 7.6 ± 0.5 . Найденная ранее независимым путем величина равна 4.8 ± 0.5 .

Константы сополимеризации в анионном процессе. Возможность использования констант скоростей индивидуальных реакций при описании сополимеризации была подтверждена при изучении скорости реакции окиси со смесью спиртов. Начальная скорость реакции ОЭ со смесью спир-

тов должна быть равна

$$k_{cm} = \frac{k_{11}[PA] + k_{21}[BA]}{[Q]},$$

где $[Q]$ — концентрация катализатора, или с учетом k_p

$$k_{cm} = \frac{k_{11}n + k_{21}k_p(1-n)}{n + k_p(1-n)},$$

где $n = PS / (PS + BC)$

На рис. 4 изображена найденная экспериментальная зависимость константы скорости реакции окиси этилена со смесью спиртов в начальный период от состава смеси, пунктиром нанесена зависимость, рассчитанная исходя из найденных ранее значений k_{11} и k_{21} . Совпадение экспериментальных и расчетных данных дало нам основание вычислить константы сополимеризации из величин констант элементарных реакций

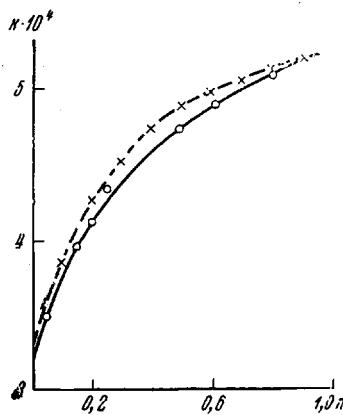


Рис. 4. Зависимость констант скоростей реакции окиси этилена со смесью спиртов в начальный период от состава смеси

ров, зависимости состава мономерной смеси и полимера, а также по соотношению концевых групп в сополимере от конверсии

$$-\frac{d[O\bar{E}]}{dt} = k_{11}[O\bar{E}]f_1(BC) + k_{21}[O\bar{E}]f_2(BC)$$

$$-\frac{d[O\bar{P}]}{dt} = k_{12}[O\bar{P}]f_1(BC) + k_{22}[O\bar{P}]f_2(BC)$$

$$\frac{d[BC]}{dt} = k_{12}[O\bar{P}]f_1(BC) - k_{21}[O\bar{E}]f_2(BC)$$

$$f_1(BC) = \frac{[Q][S]([S] - [BC])}{k_p[BC] + [S] - [BC]}; \quad f_2(BC) = \frac{[Q][S]k_p[BC]}{k_p[BC] + [S] - [BC]}$$

где $[S]$ — суммарная концентрация спиртов ($[S] = \text{const}$ $[Q] = \text{const}$).

Прямая экспериментальная проверка данных электронно-вычислительной машины трудоемка и вряд ли необходима. Гораздо важнее убедиться в возможности переноса относительных величин C и r на реальные системы полимеризации в среде мономеров или в среде полиэфира.

Выходы

1. Определены скорости реакции и кажущаяся энергия активации окисей пропилена и этилена с первичным и вторичным спиртами (метиловый эфир этилен- и пропиленгликоля) в хлорбензоле под влиянием алкоголята калия.

2. Рассчитана относительная реакционная способность алкоголятов C в реакции с окисями; показано, что величина C не зависит от температуры и составляет 6,1 и 7,6 для окиси этилена и пропилена соответственно.

3. Показано, что скорость реакции эпоксида со смесью спиртов определяется скоростями реакций с каждым спиртом в отдельности; рассчитаны константы сополимеризации окисей пропилена и этилена и найдена их зависимость от температуры.

4. Составлены дифференциальные уравнения, описывающие весь процесс сополимеризации окисей олефинов.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Шенфельд, Неионогенные моющие средства, изд-во «Химия», 1965.
2. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
3. S. Реггу, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2599, 1960.
4. B. U. Weibull, T. Nicander, Acta chem. scand., 8, 847, 1954.
5. И. Иши, Х. Сигемицу, Дж. Нитикава, Коле Караку Даасси, 65 (6), 945, 1962.
6. Н. Н. Лебедев, В. П. Савельянов, Ю. И. Баранов, В. Ф. Швец, Ж. теорет. и экспер. химии, 2, 203, 1968.
7. F. Patat, B. Wojtech, Makromolek. Chem., 37, 1, 1960.
8. G. W. Gee, G. E. Higginson, P. Levesley, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1959, 1338.
9. Ю. И. Баранов, Н. Н. Лебедев, Труды МХТИ им. Менделеева, 48, 58, 1965.
10. J. Hine, M. Hine, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5266, 1965.
11. Г. А. Гладковский, Е. В. Рыженкова, Л. П. Головина, Химия и технология вспененных пластмасс, Владимир, 1970, стр. 44.

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE — OXIDE AND PROPYLENE

G. A. Gladkovsky, E. V. Ruzhenkova

Summary

The rates of reaction of alkylene oxides with methyl esters of ethylene — and propylene glycol were determined in order to modulate the process of anionic copolymerization of ethylene — and propylene oxide. It was discovered that the relative reactivity of alcoholates doesn't depend on the temperature, but depends on the structure of the oxide. The speed on the reaction of oxides with a mixture of alcoholates can be accurately calculated from the reaction rates of separate alcoholates taking into account the relative acidity of the alcohol. Using this, the constants of copolymerization were calculated from the rate constants of the corresponding model reactions and a system of differential equations were made up which describe the whole process of copolymerization.