

УДК 541.64:542.952:547.22-31

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ЭФИРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

А. А. Соловьевич, К. С. Казанский

При исследовании механизма ионной полимеризации основное внимание уделяется выяснению природы активного центра. Анализ имеющихся в литературе данных по анионной полимеризации эпоксидов показывает, что в этом процессе основная роль принадлежит ионным парам алкоголятного типа [1]. Так же обстоит дело при полимеризации окиси этилена (ОЭ) в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии катионов щелочных металлов с той лишь разницей, что в области высоких концентраций активные центры ассоциируются в тримеры [2]. Поскольку сольватация ионной пары этим растворителем играет определяющую роль во всех трансформациях активного центра, была предпринята попытка исследовать влияние других растворителей эфирного типа, отличающихся по своей сольватирующей способности от ТГФ. Для этой цели были взяты диметоксистан (ДМЭ) и диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДГ). Кроме того, была исследована проводимость «живого» полиэтиленоксида в ТГФ.

Кинетика полимеризации ОЭ в ДМЭ и ДГ, инициированной калийнафтатионом. Полимеризация ОЭ в ДМЭ и ДГ в присутствии K^+ подчиняется тем же закономерностям, что и процесс в ТГФ [2]: а) первый порядок по мономеру вплоть до полного расходования эпоксида; б) небольшой индукционный период в начальной стадии процесса, причина которого заключена в слабой растворимости образовавшихся при инициировании низкомолекулярных полимералкоголятов; в) в области низких концентраций полимеризация является реакцией первого порядка по инициатору (рис. 1), что позволяет рассчитать элементарные константы роста цепи; г) с повышением концентрации инициатора изменение порядка реакции до 0,33, обусловленное образованием ассоциатов активных центров; совокупность уравнений, описывающих процесс при высоких концентрациях инициатора, выглядит следующим образом:



$$-\frac{d \ln [M]}{dt} = k_{\text{эфф}} \frac{(c_0^*)^{1/3}}{\sqrt[3]{3}} = \frac{k_p}{(k_A)^{1/3}} \frac{(c_0^*)^{1/3}}{\sqrt[3]{3}}, \quad (3)$$

где c_0^* — исходная концентрация инициатора, совпадающая, как будет показано ниже, с концентрацией активных центров.

Результаты исследования кинетики полимеризации в этих растворителях, а также активационные параметры роста цепи и термодинамические параметры ассоциации сведены в табл. 1, 2.

Надо отметить, что изменение среды существенно не оказывается на поведении полимеризующейся системы: значения констант скорости роста в ДГ, ДМЭ и ТГФ близки, нет также значительных различий и в активационных параметрах роста цепи. Возможные причины этого обсуждаются далее.

Таблица 1

Полимеризация ОЭ в ДМЭ и ДГ, инициированная калийнафталином

T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^8 \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{1/3} \text{сек}^{-1}$		$k_p, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$		ТГФ **
	ДГ	ДМЭ	ДГ	ДМЭ	
50	1,57	—	—	—	—
55	2,35	—	—	—	—
60	3,24	3,0	—	—	—
70	7,24	—	0,8	0,71	0,94
80	—	—	1,93	1,45	1,98
90	—	—	4,36	3,05	4,26
95	—	—	6,46	4,4	—

* Из уравнения (3). ** Данные работы [2].

Таблица 2

Активационные параметры роста цепи и термодинамические параметры ассоциации активных центров при полимеризации ОЭ в эфирных растворителях

Катион	Среда	$E_{\text{эфф}}, \text{ккал}/\text{моль}$	$E_p, \text{ккал}/\text{моль}$	$\Delta H^*, \text{ккал}/\text{моль}$	$A_p, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	$\Delta S_p^{**}, \text{э. ед.}$	$\Delta S_A, \text{э. ед.}$
K ⁺	ДГ	17,0	21,1	12,3	$1,86 \cdot 10^{13}$	-0,2	64,2
»	ДМЭ	—	18,4	—	$3,1 \cdot 10^{11}$	-9,5	—
»	ТГФ *	11,9	18,9	21,0	$8,65 \cdot 10^{11}$	-6,2	92,0
Cs ⁺	ТГФ *	11,0	11,9	2,7	$1,24 \cdot 10^8$	-2,9	38,0

* Данные работы [2]. ** Рассчитаны исходя из $E_{\text{эфф}} = E_p - \frac{1}{2} \Delta H_A$.*** Рассчитаны из температурной зависимости k_p и уравнения

$$k = e^{\frac{kT}{h}} \exp \frac{\Delta S_p^{**}}{R} \cdot \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) = A_p \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) \text{ при } 70^\circ.$$

Таблица 3

Концентрационная зависимость эквивалентной проводимости

$c \cdot 10^5, \text{моль}/\text{л}$	$\lambda \cdot 10^2, \text{см}^2 \text{ом}^{-1} \text{моль}^{-1}$			$c \cdot 10^5, \text{моль}/\text{л}$	$\lambda \cdot 10^2, \text{см}^2 \text{ом}^{-1} \text{моль}^{-1}$			
	0°	20°	40°		0°	20°	40°	
Полиэтиленоксид калия ($M = 600$)								
363	3,9	3,33	2,6	159	—	5,4	5,25	
195	4,45	3,7	3,0	71	—	6,45	6,9	
79,5	5,4	4,1	3,2	31,6	—	7,8	7,8	
31,6	7,1	5,63	4,8	19,5	—	8,72	9,35	
21,9	8,15	6,62	5,6	12,6	—	10,95	11,5	
12,6	10,7	9,13	7,6	8,9	—	13,2	13,8	
7,95	12,9	10,95	9,15	7,1	—	15,12	15,5	
6,30	16,2	13,2	10,95	5,0	—	17,35	18,2	
4,70	17,8	14,45	12,05	3,55	—	20,9	21,9	
3,55	20,0	17,4	14,1	2,58	—	25,1	26,4	
2,24	25,1	20,9	17,4	1,9	—	29,6	31,0	
1,58	28,9	24,6	20,0	1,41	—	33,1	34,7	
1,17	33,9	30,2	23,5	1,05	—	38,0	40,75	
0,81	41,7	34,5	28,9	0,83	—	42,7	44,70	

Исследование проводимости «живого» полиэтиленоксида в ТГФ. Как было показано [2], при полимеризации ОЭ в ТГФ в присутствии K^+ и Cs^+ в области низких концентраций активных центров k_p постоянна и не обнаруживает тенденции к росту с понижением концентрации инициатора, что обычно характеризует кинетический вклад более активных свободных ионов

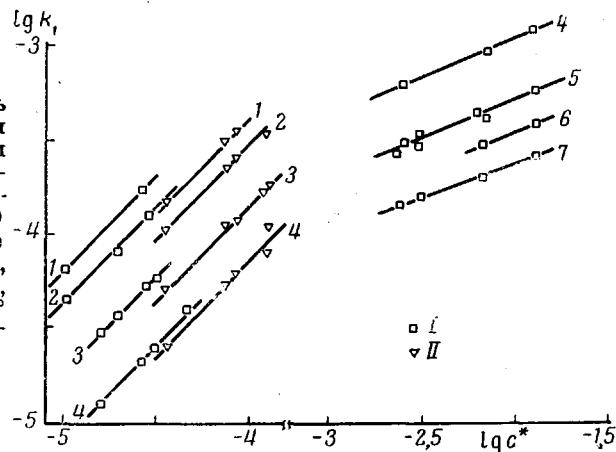


Рис. 1. Зависимость константы скорости полимеризации оксида этилена от концентрации активных центров в ДГ (I) и ДМЭ (II) при температуре полимеризации 95 (1), 90 (2), 80 (3), 70 (4), 60 (5), 55 (6) и 50° (7); противоион — K^+

[3]. Тем не менее для окончательных выводов о роли свободных ионов в процессе полимеризации была исследована электропроводность живого полиэтиленоксида с K^+ и Cs^+ в качестве противоионов. Кроме того, такие

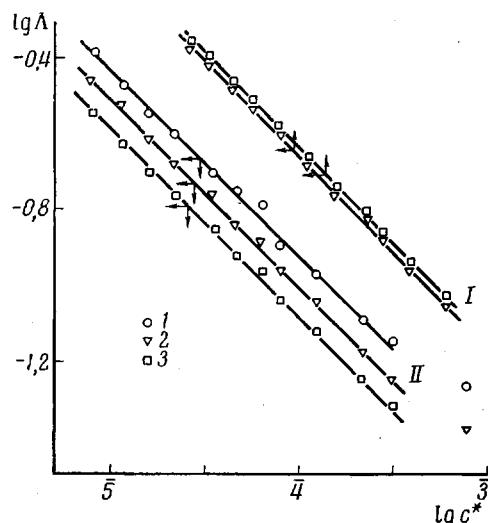


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности «живого» полиэтиленоксида в ТГФ от концентрации с цезием (I) и калием (II) в качестве противоиона при 0 (1), 20 (2), 40° (3)

Рис. 3. Графики Фуасса для полиэтиленоксида в ТГФ, обозначения прямых см. рис. 2

исследования могут пролить свет на структуру ионных пар алкоголятного типа. Экспериментальные данные приведены в табл. 3 и 4.

Графиком зависимости эквивалентной проводимости живого полиэтиленоксида от c^* при концентрациях активных центров ниже $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л в координатах $\lg \Lambda - \lg c^*$ является прямая (рис. 2), наклон которой практически равен — 0,5, что свидетельствует о простом характере диссоциации.

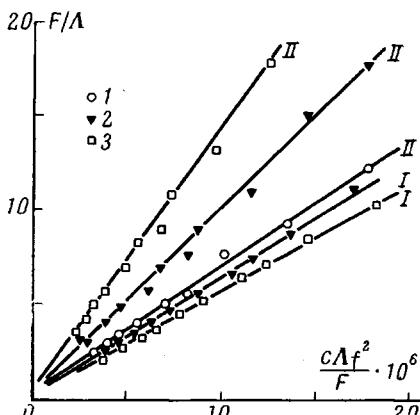


Рис. 3

Таблица 4

Параметры диссоциации живого полиэтиленоксида в ТГФ с K^+ и Cs^+ в качестве противониконов

Катион	$\lambda_0, \text{см}^2/\text{ом}\cdot\text{моль}^*$			$(k_D \lambda_0^2)^{-1} \cdot 10^{-8}, \text{ом}^2\cdot\text{моль}\cdot\text{л}/\text{см}^4$			$k_D \cdot 10^{11}, \text{моль}/\text{л}$			$-\Delta H, \text{ккал}/\text{моль}$	$\Gamma \Delta S_D, \text{э. ед.}$
	0°	20°	40°	0°	20°	40°	0°	20°	40°		
K^+	61,7	75,6	92,5	6,8	9,75	14,0	38,7	18,0	8,35	6,7	67,7
Cs^+	—	75,4	92,1	—	6,5	5,85	—	27,1	20,2	2,8 **	53,6

* Результаты оценки. ** По двум температурным точкам.

Таблица 5

Полимеризация ОЭ в ДГ в присутствии K^+ ($[M]_0 \approx 2 \text{ моль}/\text{л}$)

T, °C	$c^* \cdot 10^4, \text{моль}/\text{л}$	$M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
25	410	2,15	4,4	—	—
25	430	2,05	4,1	—	—
25	570	1,55	3,25	—	—
25	790	1,1	2,05	—	—
50	140	5,7	7,7	8,8	1,14
50	1,7	393	—	209**	—
55	130	6,0	9,2	10,4	1,13
55	67	12,7	14,6	11,5	1,27
55	13	27,6	11,6	15,7	1,35
60	140	8,4	8,9	12,0	1,35
60	130	6,9	9,67	12,0	1,24
60	76	13,5	12,9	16,2	1,26
60	36	24,1	12,65	15,7	1,32
60	31	24,3	14,2	18,6	1,31
60	23	37,0	6,9	10,5	1,52
60	1,9	418	—	170**	—
70	140	6,5	4,8	7,8	1,63
70	130	9,1	8,4	10,5	1,25
70	79	9,6	7,6	11,36	1,49
70	30	25,9	8,4	11,95	1,42
70	3,7	284	—	105**	—
70	2,5	275	—	110**	—
70	1,1*	800	—	400**	—
70	0,75*	1200	—	560**	—

* Растворитель ДМЭ. ** Средневязкостный молекулярный вес.

В растворе большей концентрации наблюдаются отклонения от линейности, обусловленные, видимо, ассоциацией ионных пар.

Из полученных данных можно определить абсолютные значения констант диссоциации, используя уравнение Фуосса

$$\frac{F}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{c^* \lambda}{k_D \lambda_0^2 F} f^2, \quad (4)$$

в котором f и F — функции, зависящие от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, концентрации электролита и его проводимости; значения этих функций взяты из таблиц [4].

На рис. 3 приведены графики Фуосса для полиэтиленоксида калия и полиэтиленоксида цезия в ТГФ; видно, что величина отсекаемого отрезка

очень мала и, следовательно, определение λ_0 возможно только с большой ошибкой. Поскольку λ_0 необходима для расчетов, оценим ее, используя данные о подвижностях катиона и аниона. Первые из них можно легко оценить по правилу Вальдена, используя известные значения λ_0^+ в ТГФ при 25° [3]. Что касается подвижности макроаниона λ_0^- , зависящей не только и не столько от параметров растворителя, сколько от молекулярного веса «живого» полимера, то для ее оценки можно использовать эмпирическое соотношение, связывающее произведение Вальдена $\lambda_0^- \eta$ с молекулярным весом, полученное для карбанионов [5]. Естественно, что простое перенесение этой закономерности на полиэтиленоксид не вполне корректно, однако вклад подвижности макроаниона в величину λ_0 невелик — например, для полиэтиленоксида цезия при 20° он составляет всего 14%, поэтому ошибка, вносимая такими оценками, незначительна. Оценив λ_0 , можно рассчитать константы диссоциации живого полиэтиленоксида; их температурная зависимость позволяет определить термодинамические параметры этого процесса (табл. 4).

Ранее проводимость алкоголятов щелочных металлов в подобных средах не исследовалась; в полярных же средах, таких, как спирты [6], жидкий аммиак [7], гексаметилфосфортриамид [8] и диметилсульфоксид [9], алкоголяты калия диссоциируют с константами не ниже чем $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л [8].

Таким образом, из исследований электропроводности в ТГФ следует, что доля свободных ионов составляет величину не более 0,3% при концентрациях активных центров $\sim 10^{-5}$ моль/л. Если учесть при этом, что реакционная способность оксоанионов во всех исследованных процессах превышает активность ионных пар алкоголятного типа не более чем на порядок [8, 10], то становится ясно, что в ТГФ вклад свободных ионов в кинетику процесса пренебрежимо мал, и можно считать ионные пары единственным типом активных частиц.

Вполне естественно предположить наличие такой же ситуации и в ДГ, и ДМЭ.

Передача цепи при полимеризации в ДГ. Процессы анионной полимеризации в присутствии соединений (примесь, мономер или растворитель), которые содержат подвижные протоны, могут сопровождаться реакцией их элиминирования, т. е. передачей цепи на эти вещества. ДГ и ДМЭ являются с этой точки зрения потенциальными передатчиками цепи, однако при 25° побочные реакции активных центров себя никак не проявляют: измеренные молекулярные веса вдвое превышают рассчитанные по формуле

$$\bar{M}_{\text{выч}} = 44 \frac{\Delta[M]}{c^*}, \quad (5)$$

где $\Delta[M]$ — расход мономера, а c^* — исходная концентрация инициатора. Здесь, очевидно, так же как и в ТГФ [2], образуется бифункциональный полимер. Таким образом, и в ДГ весь инициатор превращается в активные центры, и их концентрации можно отождествлять. С повышением температуры полимеризации молекулярные веса становятся ниже расчетных, что особенно хорошо заметно для низких концентраций активных центров.

При этом побочные реакции активных центров в ДГ ограничиваются лишь актами передачи цепи, а реакции обрыва отсутствуют; на это указывает постоянство удельной скорости полимеризации до конца процесса.

Передача цепи в ДГ приводит также к уширению МВР (табл. 5), но незначительному, если сравнивать с данными по полимеризации ОЭ в ТГФ [2]. Это вполне естественно, поскольку процесс ограничения цепи выражен довольно слабо: концентрация передатчика цепи очень велика, а молекулярные веса уменьшаются максимум в 3—4 раза.

В заключение надо отметить, что определить из данных табл. 5 отношение констант скорости роста и передачи цепи не представляется возмож-

ным, поскольку неизвестны условия перехода от бифункционального к монофункциональному полимеру [2].

Результаты и их обсуждение

Как было показано ранее [2], причиной аномально больших величин предэкспоненциальных множителей при полимеризации ОЭ в ТГФ и в масле мономера, а также положительных изменений энтропии и теплоты при ассоциации активных центров являются изменения в сольватной оболочке ионных пар, сопровождающие эти процессы. Аналогичные эффекты характеризуют полимеризацию ОЭ в ДГ и ДМЭ в присутствии K^+ (табл. 2). Очевидно, что отрицательные изменения энтропии и энталпии при диссоциации «живого» полиэтиленоксида в ТГФ также обусловлены влиянием растворителя. Нужно отметить также специфическую особенность полимеризации ОЭ, состоящую в том, что образующаяся полимерная цепь обладает исключительно высокой способностью сольватировать катионы. Как показано на примере диметиловых эфиров полиэтиленгликолов $CH_3(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, их сольватирующая способность возрастает по меньшей мере до $n = 6$ [11]. Можно предположить в связи с этим, что в полимеризующейся системе звенья образовавшегося полимера участвуют в сольватации активных центров роста, если они не играют в ней вообще решающей роли. Именно этим, возможно, и объясняется слабый эффект «основного» растворителя в кинетике полимеризации (табл. 2).

Рассмотрим процесс диссоциации «живого» полиэтиленоксида в ТГФ. Отрицательные значения ΔH_d и ΔS_d (табл. 4) обусловлены большей сольватацией свободных ионов по сравнению с исходной ионной парой [3].

При этом вклад неспецифической сольватации в изменение теплоты и энтропии можно оценить по уравнениям Денисона и Рамсея [12]

$$\Delta H = \frac{Ne^2}{aD} \left(1 + \frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right) \quad (6)$$

$$\Delta S = \frac{Ne^2}{aD} \frac{\partial \ln D}{\partial T}, \quad (7)$$

где a — расстояние между ионами в паре.

Поскольку в ходе диссоциации происходит также изменение в степени специфической сольватации, то баланс по теплоте и энтропии для этого процесса можно представить следующим образом:

$$\Delta H_{\text{набл}} = \Delta H + \Delta H_c \quad (8)$$

$$\Delta S_{\text{набл}} = \Delta S + \Delta S_c + \Delta S_t, \quad (9)$$

где ΔH_c и ΔS_c характеризуют специфическое взаимодействие, а ΔS_t — выигрыш энтропии за счет увеличения числа частиц; ее можно оценить из уравнения Фуосса [4] как $R \ln \frac{3000}{4\pi a^3 N}$

Взяв теперь в качестве a сумму кристаллических радиусов ионов [13], поскольку для ионных пар алкоголятного типа это единственно доступное приближение из тех данных, которые представлены в литературе, а в качестве $\partial \ln D / \partial \ln T$ и $\partial \ln D / \partial T$ значения $-1,18$ и $-4,03 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ [5] соответственно, можно оценить величины ΔH_c и ΔS_c . В случае диссоциации полиэтиленоксида цезия ($a = 3,04 \text{ \AA}$ и $\Delta S_t = 6 \text{ э.ед.}$) они равны соответственно $-0,1 \text{ ккал/моль}$ и -1 э.ед. , т. е. их вкладом можно практически пренебречь. Это соответствует литературным данным об отсутствии специфического взаимодействия ТГФ с катионом цезия [3]. Для полимеров с K^+ ($a = 2,66 \text{ \AA}$, $\Delta S_t = 7 \text{ э.ед.}$) $\Delta H_c = -3,6 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S_c = -7,7 \text{ э.ед.}$

Здесь, очевидно, после отделения аниона происходит дополнительная координация катиона с растворителем; специфическая сольватная оболочка увеличивается скорее всего на одну молекулу ТГФ, поскольку потеря энтропии здесь близка к той, что наблюдается при увеличении числа частиц от разделения ионов.

Надо отметить, что из факта хорошего соответствия оценок литературным данным при использовании в качестве a суммы кристаллических радиусов следует очень важный вывод: в ТГФ ионные пары алкоголятиного типа с K^+ и Cs^+ в качестве противоионов являются контактными, поскольку в разделенных ионных парах расстояние между ионами несравненно больше, чем в кристалле.

Пользуясь уравнениями Денисона и Рамсея, можно рассмотреть термодинамику ассоциации ионных пар в ТГФ. Ранее [2] мы уже пытались трактовать эти данные, однако учитывали только изменение в специфической степени сольватации. Естественно, что пренебрежение неспецифической частью сольватации привело к некоторым погрешностям.

В предположении, что тример представляет собой правильный шестичленный цикл, а равновесные расстояния между ионами в ионной паре и в ассоциате одинаковы, изменение энтропии и энталпии при его образовании можно записать в виде

$$\Delta H = -\frac{1,03Ne^2}{aD} \left(1 + \frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right) \quad (10)$$

$$\Delta S = -\frac{1,03Ne^2}{aD} \frac{\partial \ln D}{\partial T} \quad (11)$$

Коэффициент — 1,03 возникает при учете взаимодействия в тримере ионов, не находящихся в непосредственном контакте.

Так же, как и в случае диссоциации, наблюдаемые изменения энтропии и энталпии при ассоциации можно представить следующими уравнениями

$$\Delta H_{\text{набл}} = \Delta H - \Delta H_c \quad (12)$$

$$\Delta S_{\text{набл}} = \Delta S - \Delta H_c + 3\Delta S_A \quad (13)$$

Величина ΔS_A характеризует потерю энтропии каждой молекулой «живого» полимера при входжении ее в ассоциат. Из экспериментальных данных, кстати сказать весьма ограниченных, следует, что для процессов димеризации в инертных растворителях характерно изменение энтропии — 10—15 э. ед. [4]. Так как эти величины связаны, главным образом, с трансляционными статсуммами, то для тримеризации оценка дает $\Delta S_A \approx -7$ —11 э. ед.

Взяв для расчетов прежние параметры, можно получить для ассоциации полиэтиленоксида цезия величины ΔH_c и ΔS_c , равные соответственно 0,6 ккал/моль и 6 э. ед. Очевидно, и здесь специфической сольватацией можно пренебречь, а довольно значительную величину энтропии следует связать с ошибками эксперимента и оценок. В случае противоиона $K^+ \Delta H_c = -17,2$ ккал/моль и $\Delta S_c = -38$ э. ед. Если считать, что отделение одной молекулы характеризует изменения в теплоте и энтропии, равные соответственно —3,6 ккал/моль и —7,7 э. ед. (см. диссоциацию), то ассоциация ионной пары сопровождается десольватацией 1—2 молекул растворителя. Надо отметить, что образование тримера, наверняка, увеличивает стерические препятствия его сольватации; большее число десольвированных молекул ТГФ на одну ионную пару при ассоциации может быть обусловлено этой причиной.

К сожалению, отсутствие данных о зависимости диэлектрической проницаемости ОЭ и ДГ от температуры не позволяет подвергнуть анализу результаты исследования ассоциации в этих средах.

Методика эксперимента

Чистый мономер получали, как описано ранее [2]. Там же приведена методика очистки эфирных растворителей на примере ТГФ, получение инициаторов и манипуляций с ними. Для определения концентраций калийнафталина в ДМЭ и ДГ были определены коэффициенты экстинкции характерных полос поглощения: они равны соответственно 5930 (367,5 мкм) и 6670 (372 мкм) $\text{l}/\text{моль}\cdot\text{см}$.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически [2]. Этим же методом определена температурная зависимость плотностей растворителя и мономера (табл. 6).

Таблица 6

Плотности растворителей и мономера ($\text{г}/\text{с.м}^3$)

Раствор	Температура, $^\circ\text{C}$							
	20	30	40	50	60	70	80	90
ОЭ	0,879	0,862	0,845	0,828	0,811	0,795	0,778	0,761
ТГФ	0,888	0,878	0,867	0,857	0,846	0,835	0,824	0,813
ДМЭ	0,864	0,854	0,844	0,834	0,824	0,814	0,804	0,794
ДГ	0,953	0,942	0,932	0,922	0,911	0,900	0,890	0,880

Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически [15] и методом газовой осмометрии [16]. Исследование МВР производили методом гель-пропидающей хроматографии [16] на приборе «Waters Assy» (модель G-200) с ТГФ в качестве элюнта; скорость элюирования $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Поправка на диффузионное размывание не вводили, что увеличивает фактор полидисперсности приблизительно на 10%.

Исследование электропроводности живого полимера, полученного на основе метилатов щелочных металлов, производили на установке, принципиальная схема которой приведена в работе [17]. Использование в схеме фазового детектирования допускает выделение активной составляющей в чистом виде. Измерения проводили в стеклянных ячейках с платиновыми плоскокапараллельными электродами. Их постоянные составляли $0,129$ и $0,143 \text{ см}^{-1}$. Систему перед манипуляциями тщательно промывали хромовой смесью и водой, а затем после откачки и прогрева обрабатывали раствором натрийнафталина и чистым ТГФ.

Авторы выражают глубокую признательность А. Т. Пономаренко за любезно предоставленную возможность измерений проводимости и С. Г. Энтелису за постоянный интерес к работе.

Выходы

1. Исследована кинетика полимеризации окиси этилена в диглиме и диметокистане с K^+ в качестве противоиона, а также проводимость растворов «живого» полиэтиленоксида в тетрагидрофуране.

2. Показано, что активными центрами при полимеризации окиси этилена в эфирах являются ионные пары, крайне склонные к ассоциации.

3. Рассчитаны константы скорости и активационные параметры роста цепи, а также термодинамические характеристики процессов диссоциации и ассоциации ионных пар.

4. Анализ этих данных позволяет понять роль сольватации в исследуемых процессах.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Успехи физики и химии полимеров, изд-во «Химия», 1970.
- А. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., А12, 2114, 1970.
- M. Szwarc, Carbanions, living polymers and electron-transfer processes, N. Y., 1969.
- R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic conductance, N. Y., 1959.

5. J. Comyn, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Europ. Polymer J.*, **6**, 319, 1965.
6. A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1679, 1936.
7. A. Kraus, E. G. Jonson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 3542, 1933.
8. J. E. Figueruelo, D. J. Worsfold, *Europ. Polymer J.*, **4**, 439, 1968.
9. E. C. Steiner, R. O. Trucks, J. D. Starkey, J. C. Exner, *Amer. Chemical Society Meeting, Atlantic City*, 1968.
10. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levesley, K. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1338.
11. L. L. Chan, K. H. Wong, T. E. Hogen-Esch, *International Symposium on Makromolecular Chemistry, Budapest*, 1969.
12. J. T. Denison, J. B. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2615, 1955.
13. Э. А. Мельвин-Хьюз, *Физическая химия*, Изд-во иностр. лит., 1962.
14. J. E. L. Roovers, S. B. Water, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 701, 1966.
15. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, *Высокомолек. соед.*, **11**, 169, 1969.
16. Сб. Новое в методах исследования полимеров, под ред. Роговина, изд-во «Мир», 1968.
17. Л. А. Блюменфельд, М. Г. Гольдфельд, *Ж. структ. химии*, **9**, 379, 1968.

KINETICS AND MECHANISM OF ANIONIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE IN ETHER SOLUTIONS

A. A. Solov'yanov, K. S. Kazanskii

Summary

A study has been made of the potassium naphthalide-initiated polymerization of ethylene oxide in ethylene- and diethylene glycol dimethyl ether. The polymerization of ethylene oxide in ether medium is characterized by association of active sites at concentrations higher than 10^{-3} mole/l. Ionic pairs have been found to be the only kind of active sites in the system, which is supported by conductivity measurements. It can be concluded from the consideration of the thermodynamic parameters of association and dissociation of ionic pairs that solvation is the main factor both in these processes and in chain propagation.
