

УДК 541.64:542.952:547.286.2

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

*A. A. Соловьевцов, K. C. Казанский*

Сопоставление реакционной способности различных типов активных центров, в частности ионов и ионных пар, может дать исключительно ценную информацию о характере их взаимодействия с мономером и средой.

Так, при полимеризации стирола [1] и пропиленсульфифа [2] в тетрагидроурене (ТГФ) активность свободных ионов приблизительно на три порядка выше ионных пар, что обусловлено стерическими препятствиями роста цепи из-за прочной сольватации последних, а также большей способностью аниона поляризовать атакуемый мономер. В полимеризации эпоксидов вопрос о реакционной способности ионов и ионных пар по существу остается открытым: кинетическая активность оксоанионов была обнаружена лишь в гексаметилфосфортриамиде [3]. При полимеризации окиси этилена (ОЭ) в растворителях эфирного типа (ТГФ, диметоксизэтане, диглиме и в масле мономера) в присутствии катионов щелочных металлов свободные ионы не играют какой-либо заметной роли [4, 5].

В связи с этим была предпринята попытка исследовать полимеризацию этого мономера в более полярной среде с тем, чтобы зафиксировать участие оксоанионов в росте цепи.

Для этой цели был выбран диметилсульфоксид (ДМСО), как наиболее удобный в работе.

**Кинетика полимеризации.** Исследование кинетики полимеризации ОЭ в ДМСО показало, что во всем диапазоне температур и концентраций инициатора расход мономера описывается уравнением первого порядка вплоть

Таблица 1  
Полимеризация ОЭ в ДМСО в присутствии катионов щелочных металлов

T, °C	$k_2 \cdot 10^2$ , л/моль·сек		Na <sup>+</sup>		
	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	$k_p^\pm \cdot 10^2$ , л/моль·сек	$(k_p^- - k_p^\pm) k_D^{1/2} \cdot$ $\cdot 10^4$ (л/моль) <sup>3/2</sup> сек <sup>-1</sup>	$k_D \cdot 10^4$ , моль/л
50	1,18	1,34	0,63	1,76	6,15
55	1,92	2,16	1,21	3,00	9,95
60	3,05	3,43	1,87	6,00	14,8
65	4,88	5,28	3,20	9,20	19,6
70	7,70	8,40	4,11	15,35	12,8
75	12,55	—	—	—	—

\* Расчет  $k_D$  дан ниже в тексте.

до конца процесса (рис. 1). Полимеризация протекает гомогенно, и какой-либо нестационарности в начальной стадии не наблюдается.

Что касается зависимости скорости от концентрации инициатора, то она линейна при полимеризации в присутствии K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> — это выражается в постоянстве константы скорости второго порядка (рис. 2).

$$k_2 = \frac{k_1}{c^*} = - \frac{1}{c^*} \frac{d \ln [M]}{dt} \quad (1)$$

Были определены величины этих констант для ряда температур (табл. 1).

В присутствии  $\text{Na}^+$  порядок по активным центрам ниже первого, а константа скорости  $k_2$  имеет тенденцию к росту с понижением концентрации инициатора (рис. 3, а).

Поскольку из литературы известно, что алкоголяты щелочных металлов заметно диссоциируют в ДМСО [6], то поведение системы в последнем случае обусловлено скорее всего повышением доли более активных свободных ионов  $a$ . Если она невелика, то константу скорости можно, как известно, записать в виде

$$k_2 = k_p^+ + (k_p^- - k_p^\pm) \alpha = \\ = k_p^\pm + (k_p^- - k_p^\pm) k_d^{1/2} (c^*)^{-1/2}, \quad (2)$$

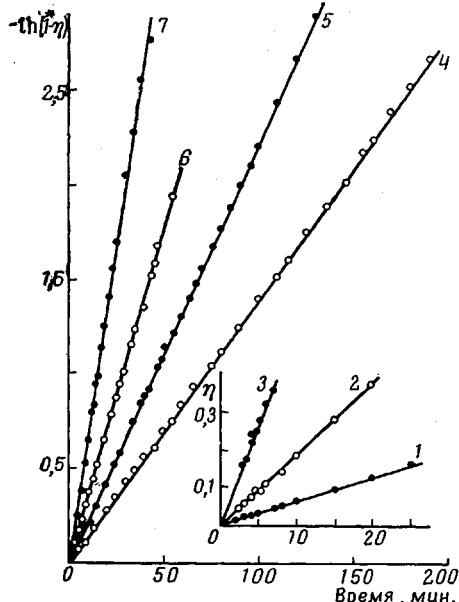


Рис. 1. Кинетика полимеризации окиси этилена в ДМСО при 60 (1, 2, 6, 7) и 70° (3-5) с концентрацией  $\text{K}^+$  (1, 2, 7),  $\text{Na}^+$  (3, 5, 6) и  $\text{Cs}^+$  (4)  $1,35 \cdot 10^{-4}$  (1);  $4,23 \cdot 10^{-4}$  (2);  $1,13 \cdot 10^{-3}$  (3);  $2,7 \cdot 10^{-3}$  (4);  $4,6 \cdot 10^{-3}$  (5);  $2,6 \cdot 10^{-2}$  (6) и  $3,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л (7)

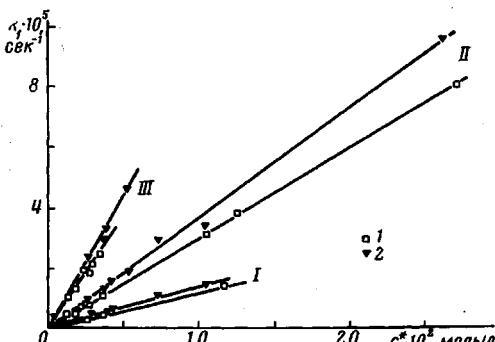


Рис. 2. Зависимость константы скорости полимеризации  $k_1$  от концентрации активных центров  $\text{K}^+$  (1),  $\text{Cs}^+$  (2) при 50 (I); 60 (II) и 70° (III)

где  $k_p$  и  $k_p^\pm$  — константы скорости роста ионов и ионных пар соответственно,  $k_d$  — термодинамическая константа диссоциации, а  $c^*$  — концентрация инициатора, совпадающая, как будет показано далее, с концентрацией активных центров. Действительно, в случае  $\text{Na}^+$  графиком зависимости  $k_2 — (c^*)^{-1/2}$  является прямая (рис. 3), по наклону которой можно определить  $(k_p^- - k_p^\pm) k_d^{1/2}$ , а по величине отсекаемого отрезка  $k_p^\pm$  (табл. 1).

Можно считать в связи с этим, что при полимеризации ОЭ в ДМСО в присутствии  $\text{Na}^+$  активными центрами являются ионные пары и свободные ионы, причем доля последних относительно невелика.

В случае  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  линейная зависимость константы  $k_1$  от концентрации инициатора не может дать прямой информации о характере активных центров. Очевидно лишь, что в системе присутствуют либо только ионы, либо только ионные пары.

**Электропроводность «живого» полиэтиленоксида в ДМСО.** Для выяснения природы активных центров роста в присутствии  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  была исследована электропроводность «живого» полимера с этими противоионами (табл. 2).

Простое рассмотрение полученных результатов показывает, что они характеризуют состояние электролита, приближающееся к полной диссоциации. Все другие возможности здесь, видимо, исключаются.

Отдавая себе отчет в значительной неточности такого расчета, мы оценили тем не менее константы диссоциации по методу Фуосса [7]; резуль-

таты расчетов, а также литературные данные по диссоциации метилатов щелочных металлов приведены в табл. 3.

Отметим, что измерения при более высоких концентрациях, где эти расчеты были бы более корректны, на имевшейся в нашем распоряжении аппаратуре были невозможны из-за относительно высоких значений проводимости.

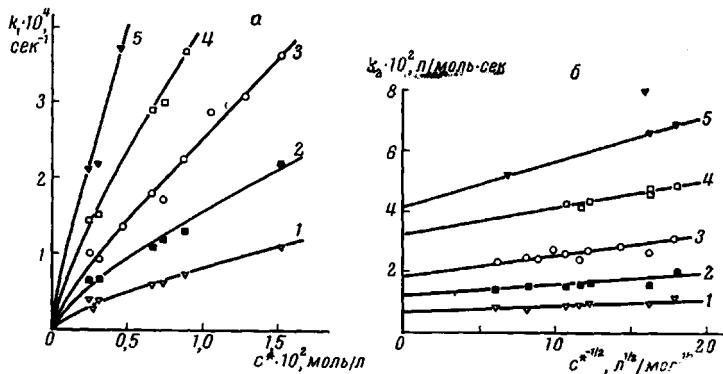


Рис. 3. Зависимость константы скорости полимеризации первого порядка (а) и константы скорости роста (б) в присутствии  $\text{Na}^+$  от концентрации активных центров при 50 (1), 55 (2), 60 (3), 65 (4), 70° (5)

Наблюдаемое в обоих рядах закономерное падение константы диссоциации с уменьшением радиуса катиона от  $\text{Cs}^+$  к  $\text{Na}^+$  вполне соответствует повышению прочности ионной пары из-за кулоновского взаимодействия.

Таблица 2  
Проводимость полиэтиленоксида калия ( $M = 600$ ) и цезийполиэтиленоксида ( $M = 4100$ ) в ДМСО при 25°

$c \cdot 10^5$ , моль/л ( $\text{K}^+$ )	$\lambda$ , см <sup>2</sup> /ом·моль ( $\text{K}^+$ )	$c \cdot 10^5$ , моль/л ( $\text{Cs}^+$ )	$\lambda$ , см <sup>2</sup> /ом·моль ( $\text{Cs}^+$ )
9,52	20,056	10,0	18,285
7,81	20,071	6,9	18,288
6,11	20,071	5,31	18,292
4,29	20,084	3,91	18,295
2,14	20,093	2,44	18,299
1,07	20,093	1,07	18,292

Таблица 3  
Константы диссоциации алкоголятов щелочных металлов в ДМСО при 25°

Катион	Полиэтиленоксид		$k_D$ , моль/л
	$\lambda_0$ , см <sup>2</sup> /ом·моль	$k_D$ , моль/л	
$\text{Cs}^+$	18,30	$9,43 \cdot 10^{-2}$	—
$\text{K}^+$	20,10	$4,71 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$
$\text{Na}^+$	—	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$ *	$10^{-5}$
$\text{Li}^+$	—	—	$10^{-9}$

\* Экстраполяция по данным табл. 1.

Более высокие значения констант диссоциации полимерных алкоголятов могут быть связаны с индуктивным влиянием цепи, понижающим плотность отрицательного заряда на кислороде. Нельзя исключить также возможности влияния на диссоциацию сольватации катиона полимерной цепью [5].

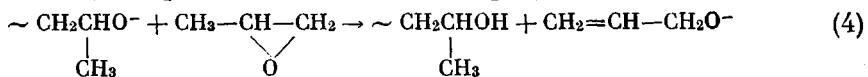
Что касается проводимостей при бесконечном разбавлении  $\lambda_0$ , то их величины находятся во вполне разумных пределах. За вычетом подвижностей катионов  $\lambda_0(\text{K}^+) = 14,4$  и  $\lambda_0(\text{Cs}^+) = 16,1$  в ДМСО при 25° [8] вклад аниона составит 5,7 ( $M = 600$ ) и 2,2 ( $M = 4100$ ). Пересчет по правилу Вальдена значений  $\lambda_0^-$ , полученных из полуэмпирической оценки для тетрагидрофурана [5], дает соответственно величины 5,9 и 2,2. Трудно ожидать лучшего соответствия.

**Молекулярные веса полимеров.** При исследовании полимеризации ОЭ в ДМСО, инициированной трет.бутилатом калия при 25° [9] и 30° [10], было установлено полное соответствие наблюдаемых молекулярных весов вычисленным по уравнению

$$\bar{M}_{\text{выч}} = 44 \cdot \frac{\Delta[M]}{c^*}, \quad (3)$$

где  $\Delta[M]$  — расход мономера, а  $c^*$  — концентрация инициатора. На основании этого факта можно сделать вывод, что каждая молекула инициатора генерирует одну растущую цепь.

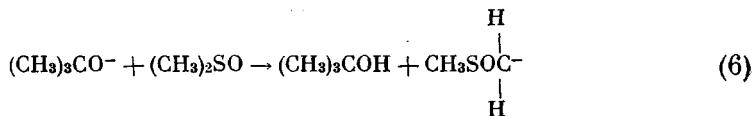
Известно, однако, что алкоголятные центры склонны к передаче цепи на соединения, содержащие подвижный водород, будь то мономер



или растворитель



Такая возможность не исключена и в ДМСО, водород которого достаточно подвижен и обменивается, например, с тем же трет.бутилатом калия [10]



Измерение молекулярных весов полиэтиленоксида и их сопоставления с расчетом (табл. 4) показывает, что при температурах выше 50° действительно становятся заметными процессы ограничения роста цепи. Это проявляется в понижении молекулярного веса и в уширении МВР.

Запишем среднечисленную степень полимеризации согласно определению как

$$\bar{P}_n = \frac{\Delta[M]}{[P^*] + [P]}, \quad (7)$$

где  $[P]^*$  и  $[P]$  — концентрации «живых» и «убитых» передачей цепей соответственно; при быстром инициировании  $[P^*]$  совпадает, очевидно, с концентрацией инициатора.

Таблица 4

Полимеризация окиси этилена в ДМСО ( $[M]_0 \approx 2$  моль/л)

Катион	$T, ^\circ\text{C}$	$c^* \cdot 10^4, \text{моль/л}$	$\bar{M}_{\text{выч}} \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Катион	$T, ^\circ\text{C}$	$c^* \cdot 10^4, \text{моль/л}$	$\bar{M}_{\text{выч}} \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	
$\text{Na}^+$	50	330	4,7	3,8	5,0	1,32	$\text{K}^+$	50	120	8,7	6,4	—	—	—
	50	129	3,8	3,6	4,4	1,22		50	80	12,3	7,4	—	—	—
	50	27	41,3	—	27,2*	—		60	300	4,6	4,0	5,0	1,25	—
	60	270	3,1	2,9	3,7	1,28		60	100	12,1	7,1	9,0	1,27	—
	60	100	13,3	7,8	9,9	1,27		70	330	4,1	4,3	5,3	1,23	—
	60	32	32,1	14,2	—	—		70	300	4,2	3,7	—	—	—
	70	150	7,9	5,8	—	—		70	15	52,1	12,1	—	—	—
	70	44	21,7	9,3	12,1	1,30		70	6	127,0	—	39,2*	—	—
	70	830	1,1	1,0	1,2	1,20		60	260	9,1	6,2	8,2	1,32	—
	70	98	10,2	7,2	—	—		60	170	52,3	—	16,3	—	—
$\text{Cs}^+$	70	170	7,2	5,6	—	—		70	37	27,1	13,1	17,4	1,33	—
	70	32	37,0	10,7	—	—		70	39	23,1	10,7	14,7	1,37	—
	70	36	32,6	9,3	—	—		70	42	61,7	—	37,1*	—	—
	70	12	91,5	—	31,1*	—		70	4,6	239,0	—	54,3*	—	—

\* Средневязкостные молекулярные веса.

Более удобна иная запись уравнения (7)

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = -\frac{[P^*]}{\Delta[M]} + \frac{[P]}{\Delta[M]} = -\frac{1}{\bar{P}_{\text{выч}}} + \frac{k_n}{k_p} \int_0^t [S] dt / \int_0^t [M] dt, \quad (8)$$

где  $k_p$  и  $k_n$  — константы скорости роста и передачи цепи соответственно, а  $[S]$  — концентрация передатчика цепи, т. е. в нашем случае растворителя.

Если пренебречь расходом передатчика, что вполне допустимо ввиду его большой концентрации, то получим следующее выражение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = -\frac{1}{\bar{P}_{\text{выч}}} + \frac{k_n}{k_p} [S]_0 \frac{t}{\int_0^t [M] dt}. \quad (9)$$

Нетрудно показать, что при мономолекулярном превращении мономера

$$t / \int_0^t [M] dt = \frac{1}{[M]_{\text{средн}}} = -\frac{1}{[M]_0} \frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha} = \frac{A}{[M]_0}, \quad (10)$$

где  $\alpha$  — относительный выход полимера.

При проведении полимеризации до близких глубин превращения величина  $A$  приблизительно постоянна и, следовательно, зависимость

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = -\frac{1}{\bar{P}_{\text{выч}}} + \frac{k_n}{k_p} \frac{[S]_0}{[M]_0} A \quad (11)$$

должна быть линейной. На рис. 4 экспериментальные данные представлены соответственно уравнению [11]. Наклон графика близок к единице (0,92), что свидетельствует о полном превращении инициатора в активные центры.

Тот факт, что эта зависимость универсальна для всех противоионов в исследованном интервале температур, указывает на слабую зависимость отношения констант  $k_n/k_p$  от этих параметров. Это, в частности, подтверждают кинетические данные о незначительном различии в реакционной способности растущих частиц.

Можно оценить величину отношения  $k_n/k_p$ , полагая, что кинетические измерения прерывались при  $\alpha = 0,999$  (это соответствует  $A \approx 7$ ). При  $\frac{[S]_0}{[M]_0} \approx 6$  она равна  $\sim 1,4 \cdot 10^{-6}$ .

Несомненно, что более строгие выводы относительно передачи цепи в ДМСО требуют наличия зависимости молекулярного веса от времени полимеризации, в данной работе, однако, такие эксперименты не ставили.

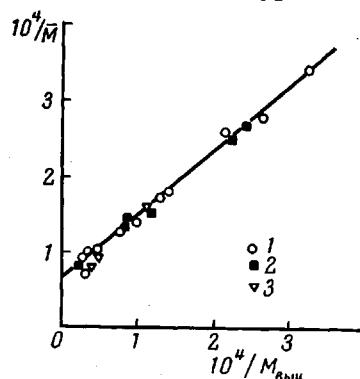


Рис. 4. Соотношение между измеренным и вычисленным молекулярными весами полизтиленоксида, полученного при полимеризации в ДМСО с противоионами  $\text{Na}^+$  (1),  $\text{K}^+$  (2) и  $\text{Cs}^+$  (3) от времени полимеризации, в данной работе, однако, такие эксперименты не ставили.

### Результаты и их обсуждение

Кинетические данные по полимеризации ОЭ в присутствии  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , а также измерения проводимости приводят к выводу, что ионые пары практически полностью диссоциированы в ДМСО и активными центрами

следует считать свободные ионы. Концентрация этих частиц, как следует из измерений молекулярных весов, совпадает с исходной концентрацией инициатора.

Поскольку небольшое различие констант скорости для  $K^+$  и  $Cs^+$  может быть обусловлено недостаточно полной диссоциацией в последнем случае, разумно принять в качестве лучшего приближения к характеристике активности свободных ионов константы скорости роста в присутствии  $Cs^+$ . Эти величины, приведенные в табл. 1, подчиняются уравнению

$$k_p^- = 4,6 \cdot 10^{11} \exp(-20100/RT), \text{ л/моль·сек} \quad (12)$$

Очевидно, что активность свободных ионов не зависит от способа инициирования и противоиона, в таком случае мы вправе использовать значения  $k_p^-$  для оценки констант диссоциации из кинетических данных по полимеризации в присутствии  $Na^+$ . Величины эти для полиэтиленоксида натрия, полученные сопоставления значений  $(k_p^- - k_p^\pm)k_d^{-1}$  и  $k_p^-$ , приведены в табл. 1.

Характерно, что константа диссоциации растет с температурой, теплота реакции составляет 9,6 ккал/моль. Напомним, что в сольватирующих средах диссоциация щелочных солей обычно экзотермична. Так, в частности, обстоит дело при диссоциации «живого» полиэтиленоксида с  $K^+$  и  $Cs^+$  в качестве противоионов в ТГФ [5]. Иное поведение ионных пар в ДМСО связано либо с изменением их структуры, либо со спецификой сольватации активных центров в этом растворителе. С этой точки зрения интересно установить, с каким видом ионных пар, контактным или сольватно разделенным, мы имеем дело.

Попытка расчета констант диссоциации по Фуоссу [7]

$$k_d = \frac{3000}{4\pi a^3 D} \exp\left(-\frac{Ne^2}{a D R T}\right) \quad (13)$$

с использованием кристаллических радиусов  $a$  (табл. 5) приводит к удовлетворительному соответствуию с экспериментом лишь для ионных пар с  $Cs^+$ . В случае  $Na^+$ , где различие достигает трех порядков, согласие с экспериментом можно получить лишь при  $a = r_+ + r_{o^-} \approx 0,5 \text{ \AA}$  ( $r_{o^-} = 1,35 \text{ \AA}$  [11]), что противоречит экспериментальным данным. К сходным результатам приводят расчет по уравнению Сухотина [12].

Таким образом, ориентировочный расчет показывает, что по крайней мере ионная пара с  $Cs^+$  сохраняет свою структуру при переходе от эфиров к ДМСО. Очевидно, что ионы находятся в ней в непосредственном контакте.

Несоответствие расчета  $k_d$  с экспериментальными данными для  $K^+$  и  $Na^+$  связано, скорее всего, как и в эфирах со специфической сольватацией, которая не учитывается уравнениями Фуосса и Сухотина. Сведения о характере сольватации этого рода можно получить, рассматривая подвижности ионов в соответствующих средах. В табл. 5 сопоставлены радиусы катионов щелочных металлов, рассчитанные из подвижностей по Стоксу для ТГФ и ДМСО.

Они приводят к неожиданному выводу, что специфическая сольватация (координация) ионов с растворителем более сильна в ТГФ, нежели в ДМСО. Это обусловлено, несомненно, более высокой диэлектрической

Радиусы катионов щелочных металлов

Ион	$r \text{ \AA}^{[1]}$ кристаллический	$r \text{ \AA}^{[1]}$ ТГФ	$r \text{ \AA}^{[8]}$ ДМСО
$Li^+$	0,60	4,85	3,68
$Na^+$	0,95	3,70	3,05
$K^+$	1,33	3,25	2,92
$Cs^+$	1,69	2,60	2,60

постоянной, ослабляющей взаимодействие диполей растворителя с катионом: отношение  $\mu/D$  ( $\mu$  — дипольный момент), входящее в выражение для энергии взаимодействия иона с диполем, составляет около 0,2 для ТГФ и 0,09 для ДМСО.

Взаимное отталкивание диполей в ближней сфере катиона также может быть причиной более слабой сольватации в ДМСО ( $\mu = 4,3D$ ). Все это, очевидно, приводит к тому, что диссоциация полиэтиленоксида натрия здесь эндотермична. Отметим, что этот эффект должен быть еще больше выражен для больших катионов, так что выводы, основанные на измерениях при  $25^\circ$ , тем более справедливы при повышенных температурах.

Что касается констант скорости роста цепи, то трактовка этих данных, несомненно, более сложна, однако обращают на себя внимание следующие обстоятельства.

Таблица 6

Реакционная способность анионов и ионных пар алкоголятного типа

Реакция	Условия	$k_{RO^-}$ , л/моль·сек	$k_{ROMe}$ , л/моль·сек	$k_{RO}/k_{ROMe}$	Литература
$CH_3ONa + CH_3I$	Этанол, $25^\circ$	0,127	0,060	2,1	[14]
$CH_3OK + CH_3I$	»	0,126	0,069	1,8	[14]
$CH_3OLi + CH_3I$	»	0,137	0,039	3,5	[14]
$C_3H_7ONa + \text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$	Пропанол, $30^\circ$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-4}$	3,3	[15]
$\sim O-K^+ + \text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$	ГМФА, $40^\circ$	33	2	16,5	[3]
$\sim O-Na^+ + \text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$	ДМСО, $70^\circ$	0,084	0,041	2,05	Данная работа

Во-первых, это низкие значения констант скорости роста ионных пар и тем более ионов в ДМСО по сравнению с эфирами, для которых эти величины составляют в среднем около 1 моль / л · сек при  $70^\circ$  [4, 5]. Этому факту трудно дать объяснение, если не допустить, что растущий анион сольватирован в ДМСО, причем сольватация существенно понижает его активность по отношению к мономеру. Имеющиеся в литературе данные по коэффициентам активности показывают, что сольватация анионов в подобных средах действительно имеет место [13]. В случае оксоанионов, имеющих относительно малый радиус и высокую плотность заряда, эти представления особенно логичны.

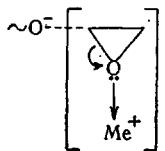
Очевидно, что десольватация активного центра в стадии активации, которая является одной из причин высоких значений предэкспоненциального множителя, здесь выражена более слабо, чем в эфирах [4, 5].

Второй факт, несомненно требующий внимания, — небольшое различие активности ионов и ионных пар при полимеризации в ДМСО в присутствии  $Na^+$ . Отметим, прежде всего, что такая ситуация вполне обычна для реакций алкоголятов, правда, только в сольватирующих средах (табл. 6).

Для менее полярных растворителей такие данные отсутствуют по вполне понятным причинам. Можно предположить, что сольватация растущего конца цепи и здесь является основной причиной такого поведения системы. Вероятно, природа катиона или его отсутствие вообще оказывают слабое влияние на активность аниона, который сам в достаточной степени сольватирован.

Необходимо отметить также, что при полимеризации эпоксидов, обладающих ярко выраженным основными свойствами, не следует исключать возможность механизма «push-pull», когда катион играет роль электро-

Фильного агента, понижающего электронную плотность на атакуемом атоме углерода и облегчающего, таким образом, раскрытие цикла.



Особенно ярко демонстрируется необходимость электрофильного агента при полимеризации эпоксидов в присутствии спиртов [16].

Таким образом, результаты исследования кинетики поляризации ОЭ, а также проводимости «живого» полимера ДМСО находятся в противоречии с общепринятыми представлениями об отсутствии сольватации аниона [1] и об исключительной способности ДМСО сольватировать катионы [10]. Однако для более категорических выводов имеющиеся в настоящее время данные недостаточны.

### Методика эксперимента

Чистую ОЭ получали по методике, описанной ранее [17]. ДМСО после предварительной ректификации и продолжительной (до 10 дней) обработки гидридом кальция трижды переконденсировали в вакууме. Полимеризацию инициировали обычно «живым» полимером с молекулярным весом  $\sim 200$ , полученным реакцией метилата соответствующего щелочного металла в массе мономера. Алкоголят в свою очередь синтезировали взаимодействием многократного избытка спирта с зеркалом металла; далее его подвергали глубокому вакуумированию при  $100^\circ$ .

В ряде случаев в качестве инициатора использовали продукт непосредственного взаимодействия щелочных металлов с ДМСО. Оба способа инициирования дают близкие значения скоростей полимеризации, систематических расхождений не наблюдалось. Концентрацию активных центров во всех случаях определяли титрованием инициатора. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически [4]. Этим же способом определили зависимость плотности растворителя  $d$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) от температуры, которая выражается уравнением

$$d = 1,129 - 10^{-3} T \quad (14)$$

Методика исследования молекулярных весов полимеров, а также проводимости «живого» полиэтиленоксида описана в [4, 5].

### Выводы

- Исследована полимеризация окси этилена в диметилсульфоксиде в присутствии катионов щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ).
- Во всем диапазоне исследованных температур и концентраций инициатора процесс следует первому порядку относительно концентрации мономера.
- Полимеризация сопровождается передачей цепи на растворитель; величина отношения констант скорости роста и передачи цепи для всех трех катионов составляет  $\sim 1,4 \cdot 10^{-6}$ .
- Активными центрами, как следует из кинетических и кондуктометрических исследований, в присутствии  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  являются свободные ионы, в присутствии же  $\text{Na}^+$  полимеризация идет также на ионных парах, активность которых вдвое ниже.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IX 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- M. Szwarc, Carbanions, living polymers and electron-transfer processes, N. Y., 1969.
- J. C. Favier, S. Boileau, P. Sigwalt, Europ. Polymer J., 4, 3, 1968.
- J. E. Figueruelo, D. J. Worsfold, Europ. Polymer J., 4, 439, 1968.
- Л. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., А12, 2114, 1970.

5. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., **A14**, 1063, 1972.
  6. E. C. Steiner, R. O. Trucks, J. D. Starkey, J. C. Exner, American Chemical Society Meeting, Atlantic City, 1968.
  7. R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic conductance, N. Y., 1959.
  8. M. B. Arcker, R. P. H. Gasser, Trans. Faraday Soc., **62**, 345, 1966.
  9. C. C. Price, D. D. Carmelite, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 4039, 1966.
  10. C. E. Bawn, A. Ledwith, N. R. McFarlane, Polymer, **10**, 653, 1969.
  11. Э. А. Мельви-Хьюз, Физическая химия, Изд-во иностр. лит., 1962.
  12. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **27**, 81, 1953.
  13. A. J. Parker, Chem. Rev., **69**, 3, 1969.
  14. H. C. Robertson, S. F. Acree, J. Amer. Chem. Soc., **37**, 1902, 1915.
  15. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levesley, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1959, 1338.
  16. F. Patat, E. Wittmann, Z. Naturforsch., **A18**, 169, 1963.
  17. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, С. Г. Энелис, Высокомолек. соед., **B11**, 169, 1969.
- 

## POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE IN DIMETHYL SULFOXIDE

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

### Summary

A study has been made of ethylene oxide polymerization in dimethyl sulfoxide in presence of alkali metals cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). In case of  $\text{K}^+$  and  $\text{Cs}^+$  chain propagation is effected only by free ions, which is confirmed by the conductivity measurements. In presence of  $\text{Na}^+$  ionic pairs also participate in chain propagation. They show no less than a half as high activity. The polymerization is accompanied by chain transfer to solvent.

---