

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) IX

1967

№ 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

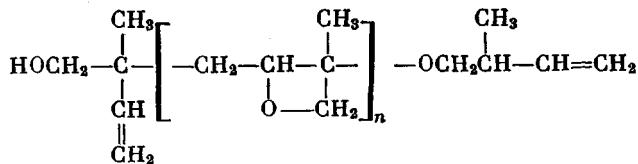
УДК 66.095.26:678.744

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ИЗОПРЕНА
 В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА**

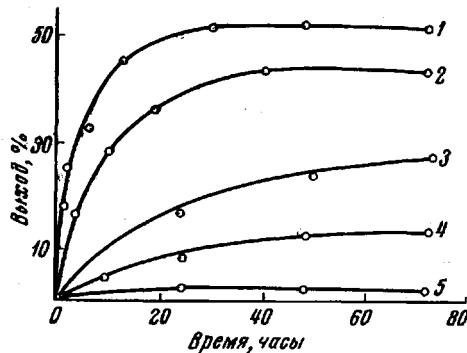
Глубокоуважаемый редактор!

Ранее нами было показано, что окись изопрена (ОИ) не полимеризуется по радикальному механизму в присутствии перекисей и азосоединений [1].

Исследуя полимеризацию ОИ в присутствии диэтилалюминийхлорида при 0—80°, мы нашли, что при этом образуются жидкые олигомерные непредельные продукты с коэффициентом полимеризации 3—4, причем кинетика процесса характеризуется двумя стадиями: первая — протекает быстро уже при низких температурах и подчиняется уравнению $w_1 = k_1[M][\text{Кат}]$, вторая — протекает при температуре выше 20° и характеризуется уравнением $w_2 = k_2[M][\text{Кат}]^{0.4}$. Недостаточное содержание в полимере двойных связей (~ 50% от теоретич.) и практическое полное отсутствие α -окисных циклов привело нас к мнению, что полимеризация протекает одновременно по двойной связи и окисному циклу с обезвоживанием других циклов в цепи полимера, причем количество этих циклов, определенное присоединением хлористого ацетила к полимеру с последующим выделением полученного аддукта и определением содержания хлора в нем, примерно соответствует недостающему количеству двойных связей. Вероятно, в цепи образуются β -окисные циклы, и тогда строение полимера можно представить формулой:



Одновременное участие двойной связи и α -окисного цикла было отмечено ранее при полимеризации глицидилметакрилата [2]. При полимеризации ОИ в среде различных растворителей (*n*-гептан, бензол, диэтиловый эфир и диоксан) влияния полярности растворителей на скорость полимериза-



Влияние длительности полимеризации на выход полимера

Мольное соотношение катализатор : вода:
 1 — 1 : 0.25; 2 — 1 : 0.5; 3 — 1 : 1; 4 — 1 : 1.5;
 5 — 1 : 2

ции не наблюдалось (процесс проводили при 20 и 80°). Можно полагать, что ход полимеризации определяется образованием комплекса катализатора с мономером. Это подтверждается также отсутствием влияния добавок воды на скорость полимеризации. Из рисунка следует, что в этих случаях происходит лишь уменьшение скорости, эквивалентное количеству добавленной воды (т. е. происходит дезактивация катализатора).

А. Ф. Николаев, Г. А. Балаев, Н. В. Мейя,
Н. А. Дрейман

Поступило в редакцию
11 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, Н. В. Мейя, Г. А. Балаев, Высокомолек. соед., 7, 2122, 1965.
2. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, М. Ф. Зиндер, Высокомол. соед., 5, 1819, 1963.

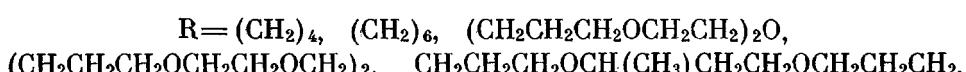
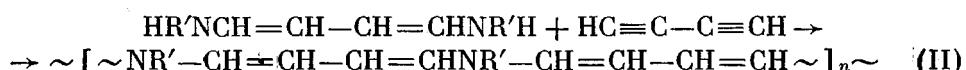
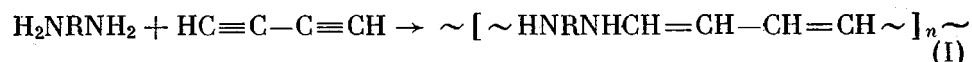
УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИНОВ С ДИЕНАМИНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ИЗ ДИАМИНОВ И ДИАЦЕТИЛЕНА

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее [1] было установлено, что диацетилен взаимодействует с первичными алкилами и алкилендиамиами, взятыми в избытке, образуя мономерные продукты присоединения.

Продолжая изучение реакции диацетиленена с диаминами, мы нашли, что в эквимолярных соотношениях они образуют гетероцепные полиамины, содержащие сопряженные диеноаминовые группировки:



где R' — алкил.

Полимеризацию проводили в блоке и в растворе в бензоле при 20° в течение 3 сут. в атмосфере азота. Реакция является экзотермической. Полимер из раствора осаждали тепланом. Выход полимера практически количественный. По данным элементарного анализа полииамины содержат эквивалентные количества исходных мономеров. ИК-спектры полииаминов согласуются с приведенным выше строением основного звена полимера. Не исключена возможность взаимодействия диацетиленена с вторичными аминогруппами основной цепи полимера I с образованием разветвленных и, возможно, «сшитых» структур.

Полииамины I являются каучукоподобными полимерами, термомеханические кривые которых имеют четкую область высокоэластического состояния. Полииамины II представляют собой черные порошки с металлическим блеском. Они обнаруживают узкие однокомпонентные сигналы в спектре ЭПР, характеризующие наличие сопряжения в цепи полимера.