

аминоамидокислоты нагревали в вакууме при 210—221° в течение 4 час. Выход полимера 95%, приведенная вязкость 0,17 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле).

Поли-*m*-ксилилен тримеллитамидоимид получали аналогичным образом. Выход полимера 98%, приведенная вязкость 0,32 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле).

Полибензидин тримеллитамидоимид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капилляром для ввода и вывода инертного газа, помещали 0,9300 г ТМА в 10 мл ДМФА. Смесь перемешивали при комнатной температуре (20°) в течение одного часа, после чего растворитель отгоняли досуха, оставшийся продукт нагревали в вакууме при 290—300° в среде аргона в течение 4 час.

Выход полимера 95,2%, приведенная вязкость 0,36 (0,5%-ный раствор в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Полимеры из ТМА и других диаминов (*n*-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилового эфира) получали по аналогичной методике.

## Выводы

1. Реакцией тримеллитового ангидрида с гексаметилендиамином, *n*- и *m*-ксилилендиаминами, бензидином, 4,4'-диаминодифениловым эфиром и *n*-фенилендиамином получены и идентифицированы соответствующие аминоамидокислоты.

2. Поликонденсацией указанных выше амидокислот получены политримеллитамидоимиды, обладающие высокой термостойкостью.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
15 I 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 261.
2. L. E. Amborski, *Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop*, 2, 189, 1963.
3. Пат. США 2860113, 1958; *Chem. Abstrs*, 53, 3735, 1959.
4. Пат. США 2939857, 1960; *Chem. Abstrs*, 55, 2442, 1961.
5. Пат. США 3053783, 1962; *Chem. Abstrs*, 57, 10345, 1963.
6. Англ. пат. 935720, 1963; *Chem. Abstrs*, 57, 14167, 1963.
7. D. F. Loncrini, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 440, 1966.
8. D. F. Loncrini, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 1531, 1966.
9. Н. Я. Качурин, К. В. Прокофьев, В. Л. Казанский, А. Г. Трупанова, *Нефтехимия*, 5, 880, 1965.

УДК 66.095.26:678.55.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКСИ ЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ НАТРИЙ-НАФТАЛИНОМ

*А. А. Соловьянов, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис*

Метод «живых» полимеров — одно из перспективных направлений в кинетике полимеризационных процессов ионного типа. Кинетические и препаративные преимущества, связанные со стабильностью активных центров и отсутствием актов ограничения роста цепи, неоспоримы. Большинство работ по анионной полимеризации этого типа выполнены на винильных мономерах [1]; другие классы мономеров в такого рода процессах изучены относительно слабо [2, 3].

В настоящей работе исследована полимеризация окиси этилена, инициированная натрий-нафталином в тетрагидрофуране (ТГФ), при исходных концентрациях инициатора  $[I]_0 \sim 2,6 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, мономера  $[M]_0 \sim 7 - 16$  моль/л и температуре 99°.

### Экспериментальная часть

Все компоненты системы были тщательно очищены. ТГФ обрабатывали щелочью, металлическим натрием, затем перегоняли на колонке и хранили в вакууме над натрий-нафталином. Окись этилена (99,9%) сушили гидридом кальция, перегоняли

и хранили в вакууме. Нафталин был дважды сублимирован в вакууме. Натрий-нафталиновый комплекс получали обычным способом в ТГФ [4]; все операции с ним и дозировку осуществляли в предварительно вакуумированной до  $10^{-5}$  мм стеклянной аппаратуре с помощью разбиваемых перегородок. Концентрацию инициатора определяли спектрофотометрически при 364 мμ [3] или титрованием.

Для полимеризации применяли запаянные U-образные ампулы, содержащие раствор инициатора и мономер, перегородку между которыми разбивали непосредственно перед началом опыта. Специфика эксперимента заключалась в том, что начальная стадия реакции протекала при взаимодействии инициатора в ТГФ с парами окиси этилена при низкой температуре, и лишь после исчезновения окраски инициатора компоненты полностью смешивали, и ампулу погружали в термостат. После полимеризации ампулы вскрывали, мономер и растворитель удаляли откачкой; выход полимера определяли по весу. Полимер затем дополнительно осаждали гептаном из бензола.

Молекулярные веса полимеров, достигавшие 500 000, определяли вискозиметрически в бензоле при 25°. Расчет производили по уравнению [5]:

$$[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-4} M^{0,63} \quad (1)$$

### Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что натрий-нафталин инициирует «живую» полимеризацию окиси этилена в ТГФ, причем инициирование протекает мгновенно и полно. Образование живого полимера наиболее наглядно иллюстрируют результаты опыта с добавкой мономера в заподимеризовавшуюся систему: молекулярные веса полиэтиленоксида, выделенного после первой и второй стадий, составляли, соответственно, 70 000 и 350 000, что хорошо согласуется с соотношением навесок мономера, равным 4,6. Полимеризация на обеих стадиях была практически полной.

Соотношение наблюдаемой средневязкостной степени полимеризации полиэтиленоксида с вычисленным по уравнению (2):

$$[I], \text{ моль/л.}$$

$$1 - 1 \cdot 3 \cdot 10^{-2}; \quad 2 - 0,4 - 4 \cdot 10^{-3}$$

составляли, соответственно, 70 000 и 350 000, что хорошо согласуется с соотношением навесок мономера, равным 4,6. Полимеризация на обеих стадиях была практически полной.

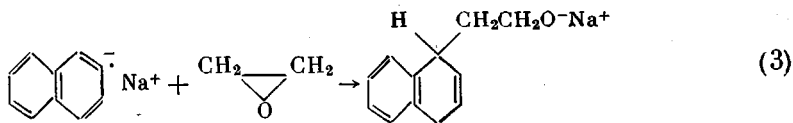
Полимеризация без обрыва и передачи цепи характеризуется обычно ростом молекулярного веса полимера в течение всего процесса. Такая картина наблюдается и при полимеризации окиси этилена на натрий-нафталине: зависимость степени полимеризации от конверсии линейна.

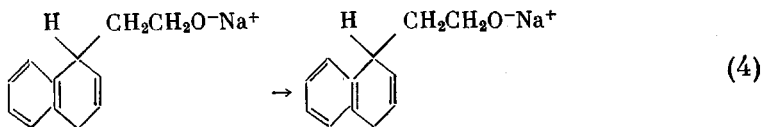
В связи с этим наблюдаемую степень полимеризации ( $P_{\text{набл}}$ ) сопоставили с вычисленной по уравнению:

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

где  $\alpha$  — глубина превращения (рисунок). Такое сопоставление ясно показало, что соотношение  $P_{\text{набл}} : P_{\text{выч}} = 2$ , характерное для механизма Шварца, при котором две молекулы натрий-нафталина инициируют рост одной цепи, наблюдается лишь при относительно высоких концентрациях инициатора ( $\sim 10^{-2}$  моль/л). Существенно иная картина характерна для концентраций инициатора ниже  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; в этих условиях, когда каждая молекула натрий-нафталина дает растущую цепь, вычисленная и наблюдаемая степени полимеризации совпадают.

Следует, видимо, предположить, что активные центры в этом случае возникают иным путем





Принципиальная возможность мономолекулярного или псевдомономолекулярного превращения анион-радикала в анион установлена в последнее время [6]. При увеличении концентрации инициатора бимолекулярный путь образования активных частиц становится преобладающим.

Стадия иницирования сопровождалась рядом эффектов: при введении мономера в раствор натрий-нафталина в ТГФ исчезал характерный для инициатора сигнал ЭПР и резко падала электропроводность раствора; одновременно наблюдалось изменение окраски от зеленой к розовой с последующим обесцвечиванием. Скорость этих изменений зависит от концентрации мономера. Наблюдаемое падение проводимости обусловлено, скорее всего, изменением константы диссоциации при присоединении первой молекулы мономера по уравнению (3). В дальнейшем электропроводность системы заметно не изменялась. Можно предположить, что свободные ионы не играют существенной роли в данном процессе.

Образованию полимера предшествует индукционный период длительностью не более 20 мин., связанный, видимо, с нерастворимостью низкомолекулярных полимер-алкоголятов натрия в реакционной среде. При высоких концентрациях инициатора система на начальной стадии была неомогенна. Аналогичные факты отмечены в литературе [7].

Кинетика полимеризации в исследуемой системе в изученной области концентраций соответствует уравнению:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = k_{\text{набл}}[M] = k[M][I]_0^{0,23} \quad (5)$$

Величины наблюдаемых констант составляли  $3-6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ . Низкий порядок по инициатору связан, скорее всего, с сильной ассоциацией активных частиц. Склонность алкоголятов к ассоциации, обусловленная высокой локализацией заряда на кислороде, хорошо известна. Ассоциацию активных центров при полимеризации окиси этилена на живом полистироле предполагал и Шварц [2].

В предварительных опытах, проведенных в вакуумном вискозиметре, нами установлено, что разрушение активных частиц следами воды приводит к 2—3-кратному понижению вязкости системы. Это является еще одним качественным доводом в пользу ассоциации активных центров.

### Выводы

1. Исследована полимеризация окиси этилена, иницированная натрий-нафталином в тетрагидрофуране, и показано, что процесс протекает без обрыва и передачи цепи по механизму «живых» полимеров.
2. Сопоставление вычисленной и наблюдаемой степеней полимеризации приводит к выводу о различном механизме иницирования в области низких и высоких концентраций инициатора.
3. Кинетические и вискозиметрические данные свидетельствуют о сильной ассоциации активных центров.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Progress in React. Kinetics, Ed. by Porter, vol. II, N. Y., 1964; M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 608, 1965.
2. D. N. Richards, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 55, 1646, 1959; T. Dudek, Dissert. Abstracts, 22, 1407, 1961.

3. C. Lee, O. K. Johansson, J. Polymer Sci., A3, 5166, 1966; S. Boileau, G. Champertier, P. Sigwalt, International Symposium on Macromolekular Chemistry, Prague, 1965, p. 379.
4. M. Morton, R. Milkowich D. B. McIntyre, L. J. Bradley, J. Polymer Sci., A1, 443, 1963.
5. R. A. Miller, C. S. Price, J. Polymer Sci., 34, 161, 1959.
6. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, В. В. Бухтияров, О. Ю. Охлобьстин. Докл. АН СССР, 174, 594, 1967.
7. Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 198, 1966.

УДК 66.095.26:678.55

## О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

*М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс*

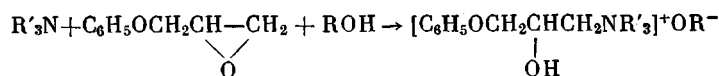
Хотя о возможности катализа полимеризации эпоксидных соединений (ЭС) третичными аминами (ТА) известно давно, механизм этого процесса до сих пор неясен. В последнее время каталитическую активность ТА в процессах полимеризации ЭС в присутствии гидроксилсодержащих сокатализаторов (ГС) связывают с образованием двойного молекулярного комплекса — ТА·ГС [1, 2] или тройного молекулярного комплекса — ТА·ЭС·ГС [3, 4].

Однако, продолжая наши исследования в области полимеризации ЭС в присутствии основных катализаторов [5], мы установили, что при катализе полимеризации эпоксидных соединений ТА и ГС процесс протекает через стадию образования соединений четвертичного аммония (ЧА).

Объектом исследования служил фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), катализаторами — гексилдиметиламин и триэтиламин, а в качестве ГС применяли различные алифатические спирты. Полимеризацию проводили при 50—100° в блоке (в открытой системе и в запаянных ампулах, заполненных сухим очищенным азотом) до полной конверсии ФГЭ. ТА и ГС добавляли в количестве 0,025—0,1 моль на моль ФГЭ.

В неочищенных продуктах полимеризации методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия [6] и цветной реакцией с бромфеноловым синим [7] нами были найдены соединения ЧА. Титриметрическим анализом продукта полимеризации ФГЭ в присутствии 5 мол. % гексилдиметиламина и 5 мол. % бутанола при 80° было установлено, что в форму ЧА перешло более 15% ТА. В тоже время полимеры, очищенные от низкомолекулярных соединений, не содержали азота и представляли собой простые полиэферы с коэффициентом полимеризации 4—6, имеющие в молекуле одну гидроксильную группу.

Присутствие в реакционной смеси соединений ЧА свидетельствует о том, что в условиях полимеризации идет взаимодействие между ТА, ФГЭ и ГС с образованием алкоголята ЧА по схеме



Каталитическое действие образующегося алкоголята ЧА должно быть аналогичным действию алкоголятов щелочных металлов [5]:

