

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Самойлов, В. Б. Лосев, В. Н. Монастырский, А. П. Голосов, Авт. свид. 241006, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 43.
2. С. М. Самойлов, М. А. Кадина, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 304261, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 17.
3. С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Л. Н. Юдкина, Пласт. массы, 1967, № 6, 45.
4. С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения НИИТЭХим, 1967, вып. 3, стр. 19.
5. N. L. Zutty, Пат. США, 3225018, 1965.
6. Ch. R. Donaldson, Пат. США 3392156, 1968.
7. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А14, 499, 1972.
8. В. Ф. Миронов, Н. А. Чумаевский, Докл. АН СССР, 146, 1117, 1962.
9. J. J. Eisch, J. T. Trainor, J. Organ. Chem., 28, 487, 1963.
10. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, Ж. общ. химии, 34, 3615, 1964.
11. A. L. Smith, Spectrochim. Acta, 16, 87, 1960.
12. C. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
13. R. Y. Mixer, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
14. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Н. И. Сушкин, Ф. И. Дунтов, Высокомолек. соед., А11, 2410, 1969.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.415.3

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕННИМИНА АЛКИЛИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ И КИСЛОТАМИ

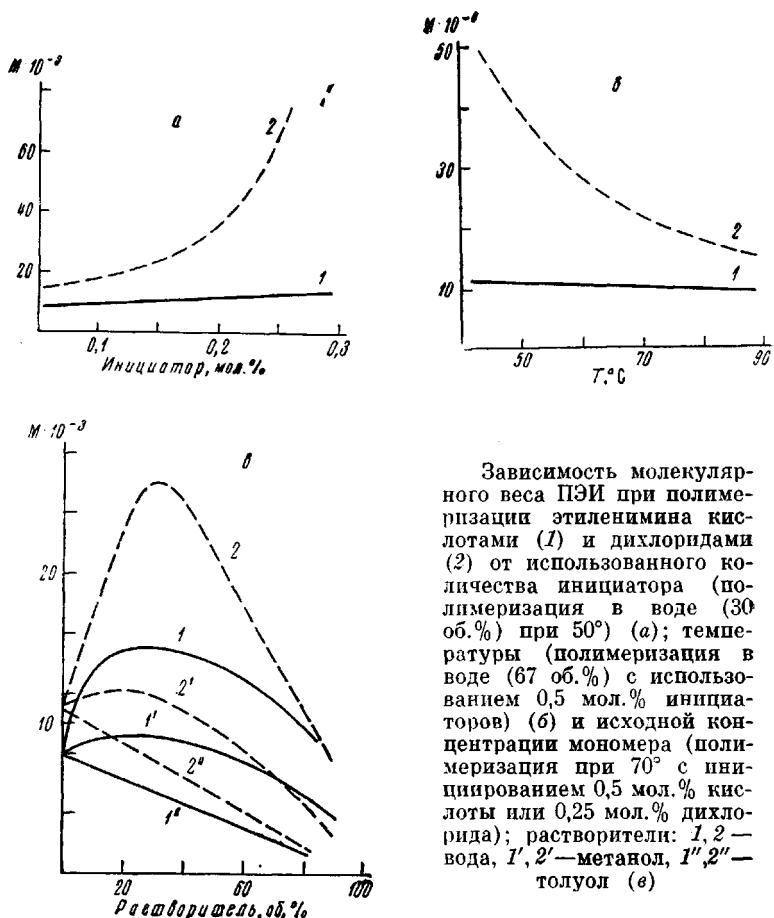
*П. А. Гембциккий, А. И. Чмарин, Л. М. Колесова,
Д. С. Жук*

Известно, что полимеризация этиленнимина кислотами приводит к низкомолекулярному предельно разветвленному полиэтиленнимину (ПЭИ), в то время как полимеризация, инициированная органическими дихлоридами или полиакриловой кислотой, позволяет получить высокомолекулярный ПЭИ [1, 2].

В данной работе для выяснения возможности регулирования структуры, молекулярного веса (M) и молекулярно-весового распределения (МВР) ПЭИ изучено варьирование в широких пределах условий полимеризации: типа и количества инициатора, наличия или отсутствия растворителей и их количества, температуры и способа полимеризации.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах или в колбах (с мешалкой, термометром и обратным холодильником). Конец полимеризации установили по исчезновению этиленниминных циклов в полимеризационной смеси (цветной реакцией с тиомочевиной и нитропрусидом), которое отвечает достижению предельного значения молекулярного веса полученного ПЭИ. M рассчитывали по формуле Марка — Куна [1] из результатов определения характеристической вязкости $[\eta]$ в 0,1 н. растворе NaCl . Для исследования МВР использовали фракционирование (гель-фильтрацию на Сефадексе).

Полимеризацией, инициированной 0,1—1,0 мол.% кислот и монохлоридов (хлорпропил, этиленхлоргидрин и др.), был получен ПЭИ с M до 15 000 ($[\eta] = 0,15\text{--}0,2 \text{ dl/g}$), и это значение мало менялось с изменением условий полимеризации (рисунок, *a* — *e*). Блочный полимер характеризуется узким МВР и имеет один максимум на соответствующей кривой. Использование растворителей (особенно воды) приводит к получению ПЭИ с бимодальным МВР, однако невысокой полидисперсности ($M_w/M_n = 1,03\text{--}1,1$), которая несколько возрастает с увеличением содержания растворителя в реакционной смеси. Низкотемпературная (0—20°) полимеризация в водном растворе, кроме того, характеризуется тем, что наряду с обычным ПЭИ образуется небольшое количество (5—15%) практически неразветвленного полимера (один сигнал C^{13} в ЯМР-спектре) в виде трудно растворимого в холодной воде кристаллогидрата.



Зависимость молекулярного веса ПЭИ при полимеризации этиленимина кислотами (1) и дихлоридами (2) от использованного количества инициатора (полимеризация в воде (30 об. %) при 50°) (а); температуры (полимеризация в воде (67 об. %) с использованием 0,5 мол.-% инициаторов) (б) и исходной концентрации мономера (полимеризация при 70° с инициированием 0,5 мол.-% кислоты или 0,25 мол.-% дихлорида); растворители: 1, 2 — вода, 1', 2' — метанол, 1'', 2'' — толуол (в)

Последнее обстоятельство существенно облегчает его отделение от получаемого одновременно в преобладающей степени хорошо растворимого в воде разветвленного ПЭИ.

Высокомолекулярный ПЭИ (M 40 000—100 000, $[\eta] = 0,4—0,9$ дл/г) был получен полимеризацией этиленимина, инициированной 0,1—0,5 мол.-% эпихлоргидрина или органических дихлоридов (таких, строение которых исключает образование пяти- и шестичленных азотистых гетероциклов) — 1,3-дихлорпропана (ДХП) и симметричного дихлоргидрина глицерина (ДХГГ). Его спектроскопическое (ИК-, ЯМР) исследование свидетельствует о структурной идентичности с образцами, полученными в присутствии монохлоридов и кислот. Хотя указанные инициаторы рекомендованы [1] в качестве вулканизаторов ПЭИ и в известных условиях могут быть использованы для повышения его молекулярного веса, полимеризацию этиленимина в их присутствии нельзя целиком свести к вулканизации первоначально образующегося цикломолекулярного ПЭИ. Такому предположению противоречат высокая, реакционноспособность дихлоридов в отношении мономерного этиленимина и их более высокая эффективность (в смысле получения высокомолекулярного ПЭИ) в качестве инициаторов полимеризации мономера, чем вулканизирующих агентов низкомолекулярного ПЭИ (ср. табл. 1 и 2).

Варьирование условий полимеризации этиленимина дихлоридами выявляет отличия ее от кислотной полимеризации: возрастание M ПЭИ при увеличении концентрации инициатора (рисунок, а) и при понижении температуры полимеризации (рисунок, б). Зависимость молекулярного веса полимера от концентрации мономера при полимеризации в воде ха-

Таблица 1

Молекулярно-весовые характеристики ПЭИ в зависимости от условий полимеризации этиленимина

инициатор	Условия полимеризации				$M \cdot 10^{-3}$	интервал $M \cdot 10^{-3}$	МВР	
	концентрация инициатора, мол. %	растворитель	концентрация растворителя, об. %	температура, °С			положение максимумов, $M \cdot 10^{-3}$	M_w / M_n
HClO ₄	0,25	Этанол	33	20	14,0	10—21	10,5 и 14,5	1,03
	0,5	—	—	90	7,1	5—14	7,5	1,06
	0,5	Толуол	90	90	5,4	4,5—9	4,7 и 6,0	1,03
	1,0	—	—	20	13,5	4—32	13,0	1,11
	1,0	Вода	33	20	15,0	8—32	11,0 и 16,0	1,11
	1,0	»	50	20	14,8	9—27	12,0 и 16,5	1,03
	1,0	»	67	20	14,8	10—24	12,0 и 16,0	1,03
	0,1	»	30	50	25,7	6—36	8,0 и 14,0	1,27
	0,25	—	—	60	12,5	7—31	10,0 и 13,0	1,05
	0,25	—	—	70	10,0	6,5—19	6,5 и 11,0	1,09
ДХГГ	0,25	Вода	30	50	40,0	12—71	22,0 и 30,0	1,08
	0,25	»	30	60	30,0	15—100	20,0	1,46
	0,3	Метанол	30	50	44,5	10—100	20,0	1,62
	0,3	»	50	50	21,0	8—50	10,0 и 16,0	1,28
	0,5	Вода	67	60	34,3	9—50	14,0 и 31,0	1,22
	1,5 *	»	67	60	32,5	7—47	12,0 и 26,0	1,18
	4,0 *	»	80	60	33,7	10—40	16,0	1,25
	6,0 *	»	90	60	33,0	9—47	12,5	1,22

* Использован в качестве вулканизирующего агента для повышения M ПЭИ, полученного кислотной полимеризацией (исходный $M = 12\ 500$).

Таблица 2

Повышение молекулярного веса ПЭИ частичной ДХГГ в водном растворе при 40°

$M \cdot 10^{-3}$ исходного ПЭИ	Концентрация ПЭИ, %	Мол. % ДХГГ (в расчете на звено ПЭИ) для получения ПЭИ с M				
		15 000	25 000	50 000	75 000	100 000
10	8,8	4,0	8,5	11,2	13,2	14,0
	17,7	2,2	3,7	3,9	4,0	4,1
	25,0	1,6	2,3	2,8	2,9	2,95
12,5	8,8	2,0	5,0	7,7	9,2	9,8
	17,7	0,9	2,2	3,2	3,4	3,5
	25,0	0,8	2,0	2,5	2,6	2,7
15	8,8	—	3,5	6,4	8,3	8,8
	17,7	—	1,4	2,3	2,5	2,55
	25,0	—	0,8	1,3	1,4	1,45

рактеризуется резким максимумом при эквимольном соотношении этиленимина и воды (рисунок, б). МВР ПЭИ, полученного в присутствии дихлоридов, в большинстве случаев характеризуется бимодальным распределением с более высокими степенями полидисперсности, чем для ПЭИ, полученного кислотной полимеризацией ($M_w / M_n = 1,2—1,8$). Это обстоятельство позволяет предположить, что полимеризация этиленимина в присутствии дихлоридов развивается по двум направлениям: сополимеризации с бициклическим продуктом реакции инициатора с мономером и гомополимеризации, инициированной в результате передачи цепи на мономер. В пользу предложенной схемы свидетельствуют результаты

кислотной сополимеризации этиленимина с триэтиленfosфорамидом и бис-(этиленимино) силаном [1].

Полимеризацией, инициированной 0,25 мол. % ДХГГ, при комнатной температуре в водном растворе наряду с разветвленным ПЭИ была получена фракция линейного полимера с той же характеристической вязкостью. Отмеченное направление можно объяснить полимеризацией гидрата этиленимина, в котором роль заместителя у азота играет молекула воды, связанная водородной связью.

Известные удобства может представить двухстадийный способ получения высокомолекулярного ПЭИ, включающий полимеризацию этиленимина, инициированную кислотой с последующей вулканизацией полученного ПЭИ небольшими количествами дихлоридов в водном растворе. Наиболее существенными факторами, определяющими конечный молекулярный вес полученного таким способом ПЭИ, как это видно из табл. 2, являются молекулярный вес исходного ПЭИ, количество дихлорида и концентрация реакционного раствора.

Выводы

1. Полимеризация этиленимина, инициированная кислотами и монохлоридами, дает разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ) с молекулярным весом до 15 000, свойства которого мало зависят от условий полимеризации.

2. Высокомолекулярный разветвленный ПЭИ можно получить полимеризацией этиленимина в присутствии органических дихлоридов, либо вулканизацией ПЭИ, полученного кислотной полимеризацией этиленимина теми же соединениями в водном растворе.

3. Неразветвленный ПЭИ получен (наряду с обычным, разветвленным) полимеризацией этиленимина (инициированной кислотой или дихлоридом) в водном растворе при низких температурах.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
7 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембиккий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, изд-во «Наука», 1971.
2. П. А. Гембиккий, Л. М. Колесова, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 225.

УДК 541.64:547.(315.2+538.141)

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В. П. Шаталов, И. Ю. Кирчевская

Сополимеризация бутадиена со стиролом на литийорганических катализаторах приводит к получению блок-сополимеров бутадиена со стиролом, обладающих ценными термоэластопластическими свойствами, а также к статистическим бутадиенстирольным каучукам, превосходящим по ряду показателей соответствующие эмульсионные каучуки [1—3].

Нами изучена кинетика сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии *n*-бутиллития в толуоле при 20 и 75°.

Растворитель и мономеры очищали общепринятыми методами, затем последовательно обрабатывали металлическим натрием и раствором *n*-бутиллития и тщательно дегазировали в вакууме (10^{-4} мм).