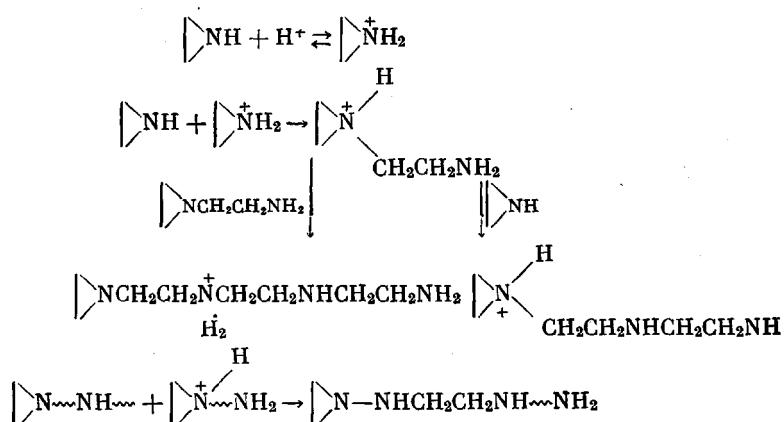


УДК 541.64:547.415

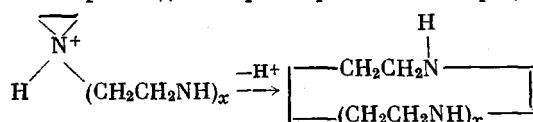
**О МЕХАНИЗМЕ ОБРЫВА ЦЕПИ
В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНИМИНА**

***В. Н. Андронов, Л. В. Соломина, В. Г. Авакян,
Д. С. Жук***

Механизм стадий инициирования и роста цепи при кислотной полимеризации этиленимина (ЭИ) достаточно изучен. Реакция протекает по механизму катионной (присоединительной) полимеризации путем нуклеофильного раскрытия этилениминного иона незаряженными циклами и аминогруппами образующегося полимера [1—3].



Полимеризация в оптимальных условиях протекает до конца. Отсутствие концевых групп ЭИ в полимере и его относительно небольшой молекулярный вес свидетельствуют, что реакция обрыва, приводящая к разрушению колец ЭИ, протекает с достаточной скоростью. Обсуждалась возможность участия катализатора и растворителя в реакции обрыва цепи при полимеризации ЭИ [4]. По мнению Дика и Хэма [5], обрыв цепи может происходить через образование макроциклических структур



Цель настоящего исследования — выяснение роли растворителя и катализатора в реакции обрыва цепи при полимеризации ЭИ.

Для выявления роли растворителя в реакции обрыва цепи проведены опыты по полимеризации ЭИ в аprotонных и протонных растворителях. В качестве катализатора использовали трифторуксусную кислоту (ТФУК) в количестве 0,4 моль %. Зависимость выхода полиилиенимина (ПЭИ) от характера применяемого растворителя и удельные вязкости растворов полученных полимеров приведены в табл. 1.

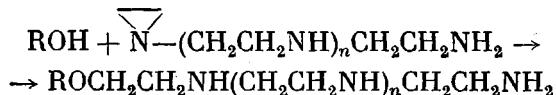
Анализ ИК-спектров этих полимеров свидетельствует о наличии во всех образцах концевых циклов ЭИ (ν_{CH_2} цикла при 3060 см^{-1}). Исключение составил лишь образец полимера, полученный в водном растворе. Особое внимание в этом случае было уделено поиску в полимере гидр-

оксильно-групп. Обнаружить с помощью ИК-спектров гидроксильную группу в ПЭИ, имеющем большое количество аминных групп, практически невозможно. Поэтому полученный ПЭИ был исчерпывающе проакетилирован избытком уксусного ангидрида в пиридине. В ИК-спектрах ацетилированного ПЭИ была обнаружена широкая полоса поглощения 1650 см^{-1} (ν_{CO} ацетамидов) и полоса 1720 см^{-1} (ν_{CO} сложного эфира). Наличие сложноэфирной группы в ацетилированном ПЭИ свидетельствует об образовании в процессе полимеризации ЭИ в водном растворе концевых гидроксильных групп. В ИК-спектрах полимеров обнаружена также малоинтенсивная полоса поглощения вторичного трифторацетамида (ν_{CO} 1690 см^{-1}).

Таблица 1
Зависимость выхода ПЭИ от характера применяемого растворителя

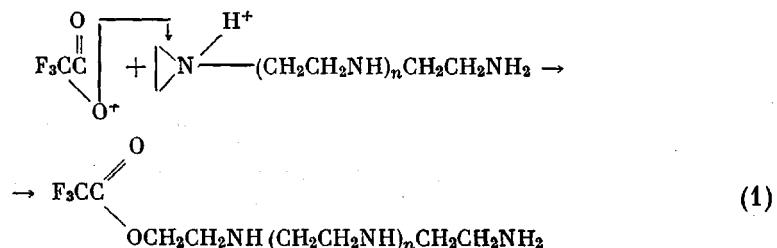
Растворитель	Выход ПЭИ, % от теоретического	$\eta_{\text{уд}}$	Растворитель	Выход ПЭИ, % от теоретического	$\eta_{\text{уд}}$
Вода	100	0,20	Ацетонитрил	45,5	0,03
Тетрагидрофуран	91,1	0,06	Бензол	37,6	0,05
Абсолютный спирт	82,0	0,06			

Если в раскрытии цикла ЭИ участвует вода, то и другие протонные растворители, например спирт, могут раскрывать цикл ЭИ с образованием простой эфирной группы



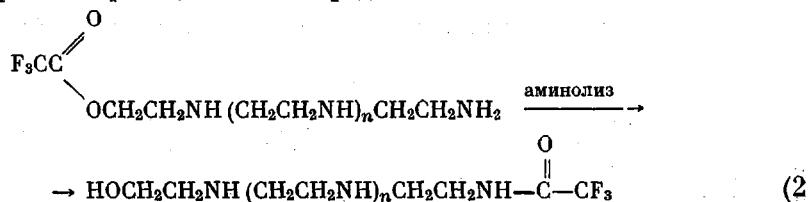
Для проверки этого предположения был получен ПЭИ в дейтерированном метаноле. При участии метанола в раскрытии концевого цикла ЭИ в ИК-спектрах ПЭИ должны появиться полосы поглощения 2070 и 2230 см^{-1} , характерные для $\nu_{\text{C=O}}$ [6]. В спектре полимера, однако, этих полос не обнаружено. Следовательно, метиловый спирт, а возможно и другие протонные растворители, не принимают участия в обрыве цепи.

Обрыв цепи при полимеризации ЭИ может происходить при присоединении аниона кислоты к протонированному циклу ЭИ по схеме



В этом случае на конце молекулы ПЭИ должна образоваться концевая сложноэфирная группа. В условиях проведения реакции полимеризации в безводном растворителе концевая сложноэфирная группа будет подвергаться реакции аминолиза с одной из первичных аминогрупп ПЭИ [7] с образованием концевой гидроксильной группы и вторичной амидной

группы. Формально реакцию можно представить схемой



Благодаря участию аниона кислоты в раскрытии концевого этилениминного цикла катализатор в процессе полимеризации (в безводном растворителе) будет расходоваться, и выход полимера в этом случае бу-

Таблица 2

Результаты полимеризации ЭИ в бензольном растворе

Опыт, №	ТФУК, моль. %	Выход ПЭИ, % от теоретического	% уд	Содержание в ПЭИ третичного азота *, %	Молекулярный вес ПЭИ
1	2,50	100	0,14	36,8	
2	2,25	100	0,14	36,2	3470
3	2,00	100	0,14	37,6	
4	1,75	100	0,14	37,1	3500
5	1,50	99	0,14	36,5	
6	1,25	95,5	0,10	28,3	2160
7	1,00	65,0	0,06	16,0	
8	0,75	52,8	0,06	14,3	320
9	0,50	48,0	0,06	—	239
10	0,25	18,2	0,04	5	
11	0,10	2,1	—	—	
12	0,05	1,26	—	—	
13	0,01	0	—	—	

* Содержание третичного азота в ПЭИ определяли ацетилированием полимера по методике [8].

дет зависеть от количества взятого для реакции катализатора. При полимеризации же в водном растворе, образующаяся сложноэфирная группа в щелочной среде может омыляться, регенерируя кислоту и образуя концевую гидроксильную группу.

Выход и свойства ПЭИ при полимеризации ЭИ в бензольном растворе в зависимости от количества взятой для реакции ТФУК приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что выход ПЭИ зависит от количества взятого для реакции катализатора. По данным ИК-спектров в полимерах, полученных в опытах с 0,05–1,25 моль. % катализатора, содержатся циклы ЭИ. Молекулярный вес ПЭИ с увеличением количества катализатора увеличивается. После исчезновения циклов ЭИ молекулярный вес полимера достигает максимума и больше не изменяется. Для полного завершения процесса полимеризации необходимо 1,5 моль. % катализатора. В ИК-спектрах всех образцов ПЭИ обнаружены полосы поглощения 1690 см^{-1} вторичного трифтормида, причем их интенсивность росла с увеличением количества взятого катализатора.

Образцы ПЭИ, не содержащие концевые циклы ЭИ (опыты 1, 2), были проацетилированы избытком уксусного ангидрида в растворе пиридина. В ИК-спектрах ацетилированных полимеров обнаружена полоса поглощения 1720 см^{-1} , которую мы отнесли к ν_{CO} сложноэфирной группы. Наличие ее свидетельствует о существовании в ПЭИ концевых гидроксильных групп, которые образуются по уравнению (2).

Таким образом, в процессе полимеризации катализатор расходуется на раскрытие концевых этилениминных циклов, как это показано в уравнении (1).

При полимеризации ЭИ в водном растворе концевая сложноэфирная группа, образующаяся при раскрытии цикла анионом (уравнение (1)), в щелочной среде может омыляться, регенерируя кислоту. Это приводит к возникновению гидроксильной группы. Образующаяся кислота дает начало новой цепи. Если изложенные соображения правильны, то выход полимера при полимеризации ЭИ в водном растворе практически не должен зависеть от количества взятого катализатора, и полимер не будет содержать концевых циклов ЭИ.

Проведенные опыты по полимеризации ЭИ в присутствии ТФУК в водном растворе с небольшим количеством катализатора (табл. 3) подтвердили, что выход ПЭИ очень высок даже при использовании 0,01 моль.% ТФУК, т. е. катализатор в процессе полимеризации практически не расходуется.

В ИК-спектрах ПЭИ, полученного с 0,01 моль.% катализатора, обнаружена слабая полоса поглощения 3060 см^{-1} , относящаяся к циклам ЭИ.

Таблица 3

Результаты полимеризации ЭИ в водном растворе

Опыт, №	ТФУК, моль.%	Выход ПЭИ, % от теоретического	$\eta_{\text{уд}}$
1	0,50	100	0,19
2	0,25	100	0,19
3	0,10	100	0,17
4	0,01	95,5	0,07

В остальных полимерах циклы ЭИ не обнаружены. В полимерах из опытов 1–3 (табл. 3) обнаружены слабые полосы поглощения при 1690 см^{-1} (ν_{CO} в $\text{CF}_3\text{CONH}-$). После ацетилирования в полимерах обнаружена полоса поглощения 1720 см^{-1} , соответствующая сложноэфирному карбонилу, т. е. ПЭИ содержит гидроксильные группы. Следует заметить, что образование незначительного количества трифторацетамидных групп связано, по-видимому, с побочной реакцией ПЭИ с ТФУК.

Появление в ацетилированном ПЭИ полосы поглощения сложноэфирной группы 1720 см^{-1} сделало возможным количественное определение гидроксильных групп в полимере. Для этой цели были синтезированы образцы ПЭИ с известной концентрацией гидроксильных групп алкилированием полимера этиленхлоргидрином. Образцы были проацетилированы

Таблица 4

Результаты определения гидроксильных групп в ПЭИ

Катализатор	Растворитель	ОН-группы, моль/100 г ПЭИ	$\eta_{\text{уд}}$	Молекулярный вес ПЭИ *
ТФУК	Вода	0,00150	0,20	6670
ТФУК HClO_4	Бензол	0,00448	0,14	2050
	Спирт	0,00348	0,17	2870

* Подсчитан по содержанию гидроксильных групп в полимере.

уксусным ангидридом. В ИК-спектрах ацетилированных полимеров изменились относительные изменения пиковых интенсивностей полос ν_{CO} 1650 см^{-1} и 1720 см^{-1} методом «базовой линии» [9] и построен график зависимости отношения интенсивностей от мольного содержания гидроксильных групп в ПЭИ. Затем ряд образцов ПЭИ, полученных в различных условиях и не содержащих концевых этилениминных циклов, был

проацетилирован и с помощью этого графика было вычислено содержание гидроксильных групп в полимерах и оценен их молекулярный вес. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Рассчитанные по содержанию гидроксильных групп молекулярные веса ПЭИ близки к молекулярным весам, определенным эбулиоскопически [5]. Кроме того, как видно из табл. 4, наблюдается соответствие между молекулярным весом полимеров и их удельной вязкостью.

Экспериментальная часть

ЭИ использовали дважды перегнанный над твердым едким кали, т. кип. 56°, d_4^{20} 0,837. Растворители — бензол, тетрагидрофuran, спирты, ацетонитрил, тщательно высушивали подходящим осушителем и перегоняли; их константы соответствовали литературным.

Полимеризацию ЭИ проводили в запаянных под вакуумом ампулах. Заполненный раствором катализатора и ЭИ ампулы нагревали в термостате 8 час. при 50° и 64 часа при 80°. Для опыта брали 50 об.% растворителя.

Ацетилирование ПЭИ. Образец ПЭИ весом 1 г растворяли в 10 мл пиридина и к раствору добавляли 5 мл уксусного ангидрида. Смесь заливали в ампуле под вакуумом и ампулу нагревали в течение 16 час. при 80°. По окончании реакции пиридин, избыток уксусного ангидрида и уксусную кислоту отгоняли под вакуумом и снимали ИК-спектры ацетилированного ПЭИ.

Содержание третичного азота в ПЭИ определяли по методике [8] ацетилированием навески ПЭИ уксусным ангидридом с последующим гидролизом избытка уксусного ангидрида водой. Уксусную кислоту оттитровывали 1 н. раствором едкого кали.

ИК-спектры были получены на спектрометре UR-10. Образцы ПЭИ наносили на пластинки из бромистого калия путем упаривания раствора полимера в хлороформе. Отнесения характеристических частот в ИК-спектрах были сделаны по [10, 11].

Выводы

1. Изучена реакция обрыва цепи при полимеризации этиленимина.
2. Показано, что при полимеризации этиленимина в присутствии кислотных катализаторов раскрытие концевого иминиевого иона (обрыв цепи) происходит анионом катализатора, и образующаяся концевая сложноэфирная группа либо омыляется с образованием гидроксила (в водном растворе), либо перегруппирована в амидную группу (в бензольном растворе).

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

Поступила в редакцию
15 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Jones, A. N. Langsjoen, M. M. C. Neuman, J. Z. Zomlefer. *J. Organ. Chem.*, 9, 125, 1944.
2. W. G. Barb, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2564, 2577.
3. G. D. Jones, D. C. MacWilliams, N. A. Braxton, *J. Organ. Chem.*, 30, 1994, 1965.
4. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
5. C. R. Dick, G. E. Hart, *Nuova Chim.*, 45, 33, 1969.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Коннер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 424.
7. W. P. Ratchford, C. H. Fischer, *J. Organ. Chem.*, 15, 317, 1950.
8. H. G. Конпеске, M. Heise, *J. prakt. Chem.*, 9, 232, 1959.
9. А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прокофьев, А. Р. Стриганов, Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962, стр. 273.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.