

По окончании нагревания продукт полимеризации ди- α,α -дигидроперфторбутилового эфира винилfosфиновой кислоты очищали трехкратным переосаждением в метанол из 30%-ного раствора в метилперфторбутирате с последующей промывкой метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса. Конверсия мономера 91,5%.

При выдерживании в указанных условиях ди- α,α,γ -тригидроперфторбутиловый эфир винилfosфиновой кислоты превращался в вязкую прозрачную массу, растворимую в органических растворителях, не способную высаживаться в воду.

Термомеханические кривые полимера ди- α,α -дигидроперфторбутилового эфира винилfosфиновой кислоты определяли на весах Картина при скорости нагревания 2 град/мин и нагрузке 0,9 г/см². Термогравиметрический анализ проводили на установке УВДТ-01-3-500 при скорости нагревания 4,5 град/мин.

Выходы

Впервые синтезированы фторсодержащие эфиры β -хлорэтилfosфиновой и винилfosфиновой кислот. Изучена полимеризация эфиров винилfosфиновой кислоты и некоторые свойства полимера.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
- Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, Высокомолек. соед., A12, 1051, 1970.
- М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 233.
- Пат. ФРГ 1158509; Chem. Abstrs, 60, 6870, 1963.
- М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 97.

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНИМИНА НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $[ZnL_2]Cl_2(H_2O)_x$

*Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин, В. В. Сулима,
Г. А. Сытов*

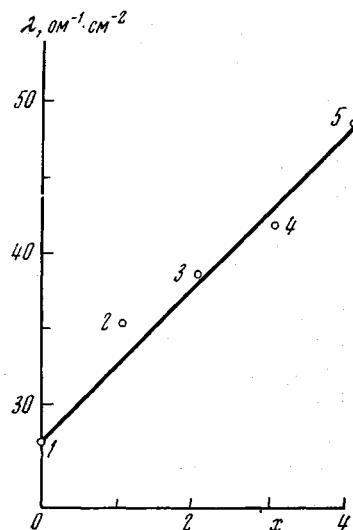
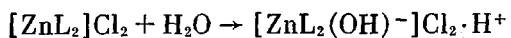
Нами изучена полимеризация этиленимина в интервале температур 50–150° на катализаторах $[ZnL_2]Cl_2(H_2O)_x$, где L – первичные, вторичные, третичные амины; $x = 1–4$.

Характеристика полиэтениминов

Система	Температура полимериза- ции, °C	Время, часы	M	Наличие в полимере групп, %		
				NH	NH ₂	NR ₃
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ H ₂ O	120	5	4100	20	40	40
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₂	120	6	3600	21	39,5	39,5
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₃	120	5	2700	19	40,5	40,5
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₄	120	5	1950	24	38	38
{Zn(C ₄ H ₉ NH ₂) ₂ }Cl ₂ H ₂ O	90	4	1600	26	37	37
{Zn[(C ₂ H ₅) ₂ NH]}Cl ₂ H ₂ O	90	4	1700	34	33	33
{Zn[(C ₂ H ₅) ₃ N] ₂ }Cl ₂ H ₂ O	100	4	1100	32	34	34
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂	150	6	—	—	—	—
[Zn(C ₄ H ₉ NH ₂) ₂]Cl ₂	150	6	—	—	—	—

Комплексы аминов с хлористым цинком получали добавлением соответствующих аминов к эфирному раствору хлористого цинка [1].

В зависимости от природы лиганда L и количества воды в комплексе, а также от температуры полимеризации изменяется эффективность действия комплексного катализатора (таблица). Нагревание комплексов аминов с этиленимином не приводило к образованию полиэтилениминов. При добавлении воды к комплексам аминов и нагревании от 50° и выше происходит внутрикомплексная реакция, в результате которой во внешней сфере образуется протон H⁺, за счет которого и происходит в дальнейшем полимеризация этиленимина [2]



Зависимость молекулярной электропроводности от содержания воды x в комплексах
 $\left[\text{Zn} \left(\text{HN} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array} \text{CH}_2 \right)_2 \right] \text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x^-$ при
 $x = 0$ (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4) и 4 (5)

Проведенное изучение молекулярной электропроводности λ комплексов с хлористым цинком показало (рисунок), что наличие воды в комплексах существенно увеличивает молекулярную электропроводность именно за счет образующегося протона во внешней сфере комплекса; это согласуется с выводами работы [3]. Причем, наличие воды сверх возможного координационного числа комплексов хлористого цинка (>6) приводит к выпадению в осадок гидраты комплекса, при этом молекулярная электропроводность и катализическая активность комплекса существенно уменьшаются.

Выходы

1. Показана возможность полимеризации этиленимина на комплексах аминов с хлористым цинком в присутствии воды.

2. Показано, что полимеризация этиленимина протекает по катионному механизму в результате образования протона, образующегося при диссоциации воды в комплексе.

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

Поступила в редакцию
15 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Shlessinger, Inorganic Laboratory Preparations, N. Y., 1962.
2. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, изд-во «Химия», 1966, стр. 371.
3. J. N. Brönsted, Ber., 61, 2049, 1928.