

при растяжении и твердость вулканизатов ненаполненных смесей. Однако вулканизаты сажевых смесей мало отличаются по разрывному сопротивлению от соответствующих вулканизатов наирита.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. R. Simha, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, 41, 521, 1948.
3. F. Mayo, M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
5. B. H. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технологического контроля синтетических каучуков и латексов, ГОНТИ, 1951, 64.

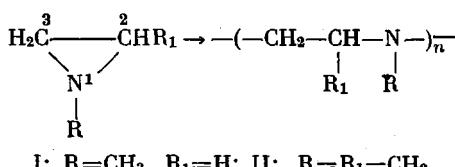
УДК 541.64:547.415

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА И N-МЕТИЛПРОПИЛЕНИМИНА

*В. А. Пономаренко, И. А. Чекулаева, Е. Ю. Городецкая,
А. В. Игнатенко, А. Г. Кечина*

В последнее время начали уделять больше внимания изучению полимеризации замещенных этилениминов [1]. Введение заместителей в молекулу этиленимина ведет, в зависимости от природы, числа и положения заместителей, к изменению способности трехчленного цикла к полимеризации и свойств образующегося полимера. Однако систематических исследований в этом направлении не проводилось. Имеющиеся сравнимые данные относятся лишь к полимеризации этиленимина, 2-метилэтиленимина и N-метилэтиленимина в водном растворе в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Полимеризация приводит к образованию низкомолекулярных полимеров [2].

В настоящей работе изучали гомополимеризацию в масле N-метилэтиленимина (I) и N-метилпропиленимина (II) под влиянием эфирата BF_3 и тетрагидрофураната BF_3 с целью выявления особенности полимеризации указанных этилениминов в присутствии этих катализаторов



I: $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{H}$; II: $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице, следует, что полимеризация I и II в масле с эфиратом BF_3 и тетрагидрофуранатом BF_3 протекает медленнее, чем с соляной кислотой в водном растворе [2], и не прекращается до полного исчерпывания мономера. Причем, в одинаковых условиях полимеризации конверсия мономера существенно понижается при переходе от N-метилэтиленимина к N-метилпропиленимину. С увеличением концентрации инициатора и ростом температуры полимеризации увеличивается конверсия мономеров; продолжительность полимеризации при этом заметно уменьшается. Выход и молекулярный вес полимера растут со временем. Впервые получены полимеры I с молекулярным весом до 11 000 и температурой стеклования -50° . Полиамины на основе II име-

ли температуру стеклования -35° . Полимеры растворимы в спиртах, кетонах, ароматических углеводородах, хлороформе. ПМР- и ИК-спектры подтверждают строение элементарного звена полимера.

При исследовании полимеризации I и II следует также иметь в виду особенности их строения, которые прежде всего обусловливают наличие оптической изомерии, связанной с асимметрией пирамидального трехвалентного азота, что хорошо видно из ПМР-спектров этих соединений. В спектре ПМР I синглет с химическим сдвигом 2,12 м.д. относится к метильной группе. Протонам азиридинового кольца отвечают две группы линий с химическим сдвигом 1,50 и 0,81 м.д. Химическая неэквивалентность

Полимеризация N-метилэтиленимина и N-метилпропиленимина

Имин	Эфират BF_3 , моль/л	Условия полимеризации		Выход полимера, %	$M \cdot 10^{-2}$
		T, °C	продолжительность, сутки		
I	0,01	0	150	Следы	—
	0,1	0	8	31,0	92
	0,1	0	13	88,0	90
	0,15	0	10	99,5	110
	0,4	0	3	100	—
	0,1	20	4	94,0	—
	0,4	20	1	100	30
	0,1 *	0	13	94,0	90
II	0,1	0	180	Следы	—
	0,4	0	22	40,0	26
	0,6	0	22	92,0	21
	0,1	20	180	78,0	9,6
	0,4	20	4	100	26

* Тетрагидрофуранат трехфтористого бора.

протонов кольца обусловлена заторможенностью инверсии атома азота [3–5] в этом соединении при комнатной температуре. В спектре II протонам азиридинового кольца отвечают две неразрешенные группы линий с центрами при 1,0 и 1,24 м.д. и соотношением интенсивностей 2 : 1. Химические сдвиги метильных групп: $\delta_{\text{NCH}_3} = 2,15$, $\delta_{\text{C}-\text{CH}_3} = 1,03$ м.д. В II, кроме того, нельзя полностью исключить возможность раскрытия кольца по двум направлениям 1,2 и 1,3, несмотря на то, что для пропиленимина, например, строго доказано раскрытие цикла при первичном углеродном атоме [6]. Для этого мономера имеет место также еще один вид изомерии благодаря наличию асимметрического атома углерода.

Все сказанное дает основание предполагать возможность образования для изомеров иминов I и II различных по строению активных центров и, следовательно, различную скорость полимеризации этих изомеров, а также обусловленное этим различное строение звеньев полимерной цепи. На основании анализа ПМР спектров полимеров, полученных из I и II при глубоких степенях превращения, можно сделать заключение об атактическом строении полимерной цепи. В спектре ПМР полимера I наблюдаются два узких одиночных сигнала с химическим сдвигом $\delta_{\text{N}-\text{CH}_3} = 2,21$ и $\delta_{\text{N}-\text{CH}_3} = -2,46$ м.д. с отношением интенсивностей 3 : 4. В спектре полимера N-метилпропиленимина наблюдаются широкие неразрешенные группы линий с центрами 2,53 и 2,20 м.д. и отношением интенсивностей 1 : 2, относящиеся к $\text{N}-\text{CH}_3$ и $\text{N}-\text{CH}_2$ протонам основной цепи полимера. Сигнал протонов $\text{N}-\text{CH}_3$ также уширен и имеет химический сдвиг 2,12 м.д. Спектр протонов

метильной группы у третичного атома углерода представляет собой наложение двух дублетов примерно равной интенсивности с химическими сдвигами 0,87 и 0,95 м.д. Сдвиг между дублетами обусловлен различным пространственным влиянием связей при стереонерегулярном расположении метильных групп относительно основной цепи полимера. Установление направления раскрытия азиридинового цикла, строения активных центров при полимеризации и оценка скорости полимеризации различных изомеров требуют специального исследования.

Для полимеризации использовали хроматографически чистые мономеры, полученные из соответствующих аминоспиртов по методике [7]. Хроматографический анализ проводили на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: жидкую фазу ФН-1, нанесенную в количестве 15% на целит-545, предварительно обработанный 2%-ным спиртовым раствором KOH; колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм, скорость газа-носителя (азота) 6 см³/мин, температура анализа 25°. Спектры ПМР мономеров и полимеров регистрировали на приборе DA-601L. Образцы представляли собой растворы мономеров в CCl₄, а полимеров — в CHCl₃, концентрации 20–30 мол.%. В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан. Точность измерений химических сдвигов составляла ±0,01 м.д. ИК-спектры полимеров получали на спектрофотометре UR-10 в пленке, нанесенной на пластиинку из KBr. Молекулярный вес полимеров определяли эбулиоскопически в метилэтилкетоне. Температуру стеклования определяли на приборе УИП-70 при постоянно действующей нагрузке (0,5 кГ/см²) и автоматической записью деформаций, скорость нагревания 2,5 град/мин.

Полимеризацию осуществляли в блоке ампульным методом при использовании высоковакуумной техники заполнения. Мономеры сушили последовательно едким кали и натрием. После дополнительной сушки активированной окисью бария мономер, содержащий менее 0,05% влаги, переконденсировали в ампулу непосредственно перед использованием. Ампула содержала катализатор, отдохнованный в стеклянном шарике. Условия полимеризации приведены в таблице. Для извлечения полимера из ампул применяли бензол. Обрыв полимерной цепи и разрушение катализатора осуществляли диэтиламином. Выход полимера определяли по весу после отгонки мономера, растворителя и агента обрыва.

Институт органической химии
имени Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Гембцицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971, стр. 121.
2. G. D. Jones, D. C. McWilliams, N. A. Braztor, J. Organ. Chem., 30, 1994, 1965.
3. H. S. Gutowsky, Ann. N. Y. Acad. Sci., 70, 800, 1958.
4. В. Ф. Быстров, Р. Г. Костяновский, О. А. Паньшин, А. У. Степанянц, О. А. Южакова, Оптика и спектроскопия, 19, 217, 1965.
5. A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5203, 1958.
6. J. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4689, 1959.
7. S. Tsuboyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1004, 1962.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С МАКРОИЗОЦИАНАТОМ

A. И. Чернухина, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин

Синтез привитых сополимеров в настоящее время широко применяют для модификации и придания новых свойств целлюлозным материалам [1], шерсти [2], каучукам [3] и др. Однако существующие методы синтеза привитых сополимеров, основанные на реакциях цепной полимеризации, не дают возможности получить привитые сополимеры с определенной однотиповой длиной и числом привитых цепей. Исследование возможности по-