

УДК 541.64:547.415.3

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНИМИНА В ЛИНЕЙНЫЙ
ПОЛИЭТИЛЕННИМИН**

*Гембичкий П. А., Чмарин А. И., Клещева Н. А.,
Жук Д. С.*

Подробно исследована открытая авторами низкотемпературная полимеризация водных растворов этиленимина (ЭИ) и его олигомеров в линейный полиэтиленнимин (ЛПЭИ) и предложена схема механизма полимеризационного процесса. Разработан способ получения ЛПЭИ из ЭИ двухстадийной полимеризацией, включающей олигомеризацию ЭИ, отгонку непрореагированного мономера и полимеризацию олигомерной смеси в водном растворе.

До последнего времени в литературе господствовало представление о невозможности воспрепятствовать разветвлению цепей полиэтиленимина (ПЭИ) при полимеризации этиленимина (ЭИ). Для получения линейного ПЭИ (ЛПЭИ) был рекомендован обходный путь: получение N-замещенных ПЭИ (или изомерных им оксазолинов-2) с последующим отщеплением защитных группировок [1].

Вопреки литературным данным нами при изучении полимеризации ЭИ в воде было установлено [2], что проведение процесса при температуре ниже 40° сопровождается разделением первоначально гомогенной полимеризационной смеси на раствор разветвленного изомера (РПЭИ) и осадок нерастворимого в воде кристаллогидрата ЛПЭИ, который легко может быть получен таким путем в чистом виде (полимеризация в воде (1:1), инициатор HClO_4).

<i>T, °C</i>	4	20	30	40	50
Выход ЛПЭИ, %	13,2	6,5	2,1	0,25	0

При полимеризации вода играет двойную роль: с одной стороны, способствует специальному течению процесса в сторону ЛПЭИ (см. ниже), а с другой, — его отделению от параллельно образующегося РПЭИ. В ходе последовательного разбавления полимеризационной смеси водой выход ЛПЭИ проходит через максимум при 40–60% -ном ее содержании (полимеризация при 20°, инициатор HClO_4).

$\text{H}_2\text{O, \%}$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Выход ЛПЭИ:									
из ЭИ	0,3	1,8	2,7	5,3	6,5	7	2,7	1,5	0
из димера ЭИ	2,0	7,7	12	20	17,5	17	15	10	0
из тримера ЭИ	12	20	26	33,5	33	27	23	15	0

Было изучено влияние различных добавок (спиртов, аминов, NaCl) в водные полимеризационные смеси ЭИ на выход ЛПЭИ. Показано, что использование небольших количеств (5–15 мол. % в расчете на ЭИ) амиака или этилендиамина (ЭДА) позволяет в 2–3 раза увеличить выход ЛПЭИ (полимеризация при 20° в воде (1:1), инициатор HClO_4).

ЭДА, %	0	1	2,5	5	10	15	20	25	30
Выход ЛПЭИ:									
из ЭИ	6,5	—	11	15	—	16	—	—	5,5
из димера ЭИ	17,5	21,4	—	30	36	—	—	23,5	—
из тримера ЭИ	33	37	—	44	37,5	—	—	32,5	—

Молекулярная масса получаемого ЛПЭИ в этом случае понижается, хотя и не в такой степени, как можно было ожидать при 100%-ном включении введенного ЭДА в полимерные цепи ПЭИ.

С использованием двух типов инициаторов — кислот и органических дигалогенидов — были получены низко- и высокомолекулярные ЛПЭИ. С увеличением количества кислотного инициатора процесс ускоряется и одновременно снижается выход ЛПЭИ (полимеризация в воде (1:1) при 20°).

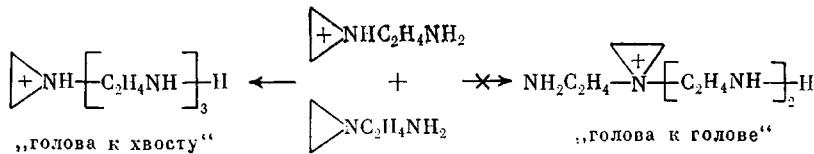
HClO ₄ , мол. %	0,25	0,5	1,0	5,0	10
Продолжительность процесса (до завершения) $t \cdot 10^{-3}$, часы	20	10	2,5	1,0	0,25
Выход ЛПЭИ, %	9,2	8,6	6,5	3,0	2,0

Увеличение же количества бис-инициатора увеличивало молекулярную массу ЛПЭИ вплоть до получения структурированного геля (полимеризация при 20° в воде (1:1)).

$\frac{DXG^*}{M_w}$, мол. %	0,1	0,25	0,35	0,35 **
M_w (ЛПЭИ) · 10 ⁻³	25	45	Гель	63

О механизме полимеризации ЭИ в ЛПЭИ. Методами ГЖХ и вакуумного фракционирования было установлено, что на стадии олигомеризации состав полимеризационных смесей водной полимеризации ЭИ не отличается от состава смесей при полимеризации в других растворителях и в масле (приводящей к РПЭИ), т. е. независимо от условий полимеризации процесс всегда протекает ступенчато через олигомерные смеси одного и того же компонентного и изомерного состава. Специфические отличия полимеризации, приводящей к ЛПЭИ, от обычной полимеризации ЭИ были обнаружены нами на следующей стадии — соединения между собой олигомерных молекул.

В литературе считалось общепризнанным, что при полимеризации ЭИ осуществляются в равной мере три возможных способа соединения олигомеров между собой: 1) в результате взаимной атаки двух концевых гетероциклов между собой («голова к голове»), 2) путем раскрытия концевого гетероцикла одной из вторичноаминных групп, 3) в результате раскрытия трехчленного гетероцикла концевой первичноаминной группировкой («голова к хвосту»). Наши исследования показали, что в водном растворе при пониженных температурах из трех перечисленных способов реализуется главным образом последний. Первое направление было исключено в результате изучения димеризации аминозамещенных ЭИ: 2-аминометил-ЭИ и 1-аминоэтил-ЭИ (димера ЭИ)



Из полимеризационных смесей этих аминоалкил-ЭИ были выделены лишь продукты, соответствующие атаке трехчленного гетероцикла первичноаминной группировкой [3].

* 1,3-Дихлоргидрин глицерина.

** ЛПЭИ отделен до полного превращения и стабилизирован ЭДА.

Чтобы исключить также и второе направление и обосновать «линейное» соединение олигомеров при полимеризации в ЛПЭИ по принципу «голова к хвосту», мы сравнили между собой основности и нуклеофильности аминогруппировок различного замещения в полиаминных цепях [4]. При потенциометрическом титровании индивидуальных полизтиленполиаминов (ПЭПА) и олигомеров ЭИ было установлено, что основность концевых (первичноаминных), центральных (вторичноаминных) и узловых (третичноаминных) группировок в разветвленных полиаминных цепях различна. Наиболее основны первичноаминные группировки по той причине, что они испытывают индукционный эффект лишь одного соседнего электроотрицательного азотного атома и менее пространственно затруднены. Вторично- и третичноаминные группы полиаминов в результате индукционного и стерического влияния большого числа соседних аминогруппировок значительно менее основны и практически неконкурентоспособны как нуклеофилы в полимеризационном процессе. Это вытекает из сравнения молекулярных масс ПЭИ, полученного в присутствии эквивалентных количеств соответствующих аминов. Так, добавка 5% вторичного диэтиламина в полимеризационную смесь ЭИ в 1,5 раза менее эффективна как обрыватель полимеризации, чем такая же добавка метиламина при полимеризации в массе; при полимеризации в воде при 20° добавка диэтиламина вообще не изменяет молекулярной массы ЛПЭИ, а добавки ПЭПА изменяют молекулярную массу ПЭИ лишь в той мере, в какой это свойственно содержащимся в них концевым первичноаминным группировкам.

Из изложенного следует, что в водных растворах при пониженных температурах индукционно-стериическая дезактивация аминогрупп полиаминов дополняется эффектом гидратации, действующим в том же направлении. Природа этого эффекта была вскрыта нами с помощью спектроскопического (ЯМР спиновое эхо) исследования обводнения полиаминов и построения молекулярных моделей гидратов [5]. Было установлено, что в водных растворах линейных полиаминов, начиная с триэтилентетрамина (ТЭТА), молекулы гидратной воды, связанные с аминогруппами параллельных цепей, теряют полностью подвижность (отсутствие сигнала протонов воды в спектрах гидратов вплоть до эквимольного), замыкая цепь посредством своих Н...ОН водородных связей и образуя кристаллическую трехмерную структуру, в которой резко снижена и подвижность протонов NH-групп. Можно представить себе, что концевые первичноаминные группировки, находящиеся на периферии такой структуры, сохранят значительно большую степень свободы.

В результате такого структурирования на определенной стадии полимеризации гидрат ЛПЭИ выпадает из полимеризационной смеси в осадок, и развивается гетерофазная стадия полимеризации в условиях, когда большая часть вторичноаминных группировок физически блокирована и не участвует в полимеризационном процессе. Гетерофазный рост цепей ЛПЭИ доказан возрастанием молекулярной массы кристаллического осадка в ходе полимеризации (полимеризация тримера ЭИ в воде (1:1) при 20°, инициатор HClO_4).

Продолжительность полимеризации $t \cdot 10^{-3}$, часы	0,12	0,16	0,32	0,47	0,84
Выход ЛПЭИ, %	8,5	15,4	19,7	30,5	33,5
M_v (ЛПЭИ) $\cdot 10^{-3}$	1,2	4	6	9	13

Стабилизированная водородными связями эта структура при повышенных температурах разрушается, вторичноаминные группы приобретают большую свободу, соответственно снижается выход ЛПЭИ при полимеризации (см. выше). Напротив, с каждым новым звеном полиаминной цепи возрастает устойчивость такой структуры. Соответственно этому при переходе от полимеризации мономера к полимеризации димера, тримера

и линейного тетрамера увеличивается доля ЛПЭИ в продуктах полимеризации (полимеризация в воде (3 : 2) при 20°, инициатор HClO_4).

Олигомер	1	2	3	4 (линейный)
Выход ЛПЭИ, %	5,3	19,7	33,5	51

Тот факт, что наряду с ЛПЭИ при полимеризации в воде всегда образуется разветвленный полимер, можно связать, помимо сохранения некоторой реакционноспособности вторичноаминных группировок с образованием на первой стадии полимеризации небольшого количества разветвленных олигомеров: тетрамера, двух пентамеров и т. д. Согласно принятой терминологии, эти молекулы на одну «голову» имеют два и более «хвостов», участие которых в любом полимеризационном процессе равновероятно. Присоединяя в ходе полимеризации другие олигомеры, в том числе линейные, всеми своими «хвостами», эти молекулы служат основой для образования РПЭИ. Эта их роль была продемонстрирована на примере полимеризации смесей разветвленного (Р) и линейного (Л) тетрамеров ЭИ различного состава (полимеризация в воде (2 : 1) при 20°, инициатор HClO_4).

Соотношение Л : Р	1 : 0	30 : 1	3 : 1	1 : 1	1 : 3
Выход ЛПЭИ, %	51	35	19	4,5	0

Таким образом, при исследовании механизма полимеризации ЭИ в ЛПЭИ нами установлен и обоснован преобладающий тип «линейного» соединения олигомерных молекул, отмечен и исследован своеобразный тип их гидратации; в совместном действии обоих этих факторов найдены причина и условие селективного построения линейных цепей в многокомпонентных смесях полифункциональных олигомеров.

Кинетика полимеризации ЭИ в воде. Сравнительное исследование кинетики полимеризации в массе и в водных растворах различной концентрации показало, что характер течения процесса во всех случаях одинаков (таблица).

Кинетические константы полимеризации ЭИ водных смесей

ЭИ в воде, %	Мольное соотношение ЭИ:Н ₂ O	$k_{\text{д}} \cdot 10^5$ (л/моль·мин) при $T, ^\circ\text{C}$				$E_a,$ ккал/моль
		4	20	30	40	
100,0	1 : 0	0,045	0,5	1,4	4,4	21,6
82,3	1 : 0,5	0,051	0,5	1,6	5,0	21,8
70,5	1 : 1	0,086	0,7	2,3	6,7	20,5
54,5	1 : 2	0,098	1,0	3,0	9,6	21,6
32,4	1 : 5	0,12	1,2	—	9,6	21,2
29,3	1 : 6	0,10	0,83	2,7	9,0	20,8

Для определения степеней конверсии использовали рефрактометрический метод, регистрирующий наряду с мономером все гетероциклические фрагменты в составе олигомерных и полимерных молекул.

Во всех изученных смесях полимеризация подчинялась закономерностям реакций второго порядка по мономеру. Энергии активации полимеризации ЭИ в изученных смесях, однако, существенно выше значения этой величины для полимеризации при повышенных температурах [6].

Сопоставляя приведенные в таблице константы скорости, можно заключить, что последовательное обводнение ЭИ сопровождается (вплоть до образования пентагидрата) возрастанием скорости полимеризации. Интересно, что на диаграмме плавкости смесей ЭИ с водой в области пентагидрата наблюдается четкий максимум [7]. Установленный сокatalитический

эффект воды в полимеризации ЭИ согласуется с тем фактом, что даже в отсутствие катионных инициаторов вода вызывает медленный полимеризационный процесс, также сопровождающийся накоплением ЛПЭИ.

Способ синтеза ЛПЭИ из ЭИ. При разработке способа получения ЛПЭИ были в значительной мере исправлены недостатки прямой полимеризации мономера — малая скорость и низкий выход целевого продукта. Как отмечалось, выход ЛПЭИ может быть повышен переходом к полимеризации индивидуальных олигомеров. Последние, однако, менее доступны, чем мономер. Вместе с тем было установлено, что в любых условиях полимеризация ЭИ проходит олигомерную стадию. Имея в виду отгонку непрореагировавшего на этой стадии олигомера, ее целесообразно проводить в массе мономера при температуре кипения. Тем самым достигается значительное ускорение всего процесса. С другой стороны, отгонка непрореагировавшего на первой стадии мономера позволяет увеличить выход ЛПЭИ в ходе дальнейшей полимеризации в водном растворе при пониженной температуре (полимеризация сначала в массе при 56°, а затем в воде (3:1) при 20°; инициатор HClO_4 , мономер отогнан после проведения первой стадии).

Степень конверсии на первой стадии, %	0	10	20	30	40	50	75
Выход ЛПЭИ, %	2,7	9,8	10,5	10,4	9,7	6,9	4,4

Из приведенных данных можно также заключить, что образованиею ЛПЭИ в этой полимеризации благоприятствуют сравнительно неглубокие конверсии мономера на первой стадии процесса.

1. Исследование полимеризации ЭИ в ЛПЭИ. Все эксперименты проводили в соответствии со следующей общей методикой. Порцию ЭИ (100 мл, 83 г, 2 моля) смешивали с водой в стеклянной банке с притертой пробкой емкостью 250–500 мл и добавляли инициатор таким образом, чтобы температура смеси не поднималась выше установленного предела (0–20°). Полученную смесь выдерживали при температуре полимеризации до завершения процесса, конец которого устанавливали по отсутствию в пробе раствора ЭИ циклов (цветная реакция с тиомочевиной и нитропруссидом). В зависимости от количества инициатора и температуры продолжительность процесса составляла 10²–10⁴ час. В ходе процесса полимеризационная смесь разделялась на раствор РПЭИ и осадок кристаллогидрата ЛПЭИ. Последний отделяли центрифугированием, промывали несколько раз водой (декантацией) и сушили в вакууме при 40–50°.

2. Исследование состава полимеризационных смесей в ходе полимеризации. Олигомерный состав полимеризационных смесей исследовали методом ГЖХ по описанному ранее способу [8]. ЛПЭИ отделяли от полимеризационной смеси до завершения процесса, отмывали от растворимых продуктов водой, разрушали концевые циклы ЭИ нагреванием с ЭДА (10–20 вес.-%), снова промывали водой и высушивали в вакууме.

3. Полимеризацию индивидуальных олигомеров ЭИ проводили по методике, описанной в п. 1 для мономера. По сравнению с полимеризационными смесями мономера продукты полимеризации его олигомеров содержали более высокий процент ЛПЭИ и представляли собой воскообразные массы. Для выделения ЛПЭИ из таких масс их растворяли в двух-трехкратном объеме горячей воды, охлаждали и центрифугировали; полученный осадок промывали холодной водой и высушивали в вакууме.

Олигомеры ЭИ синтезировали по ранее описанному способу [9]. Синтетическую тетрамерную смесь (содержащую по данным ГЖХ 75% линейного и 25% разветвленного изомеров) разделяли на индивидуальные изомеры ректификацией в вакууме на стеклянной колонке высотой 40 см. После пяти последовательных разгонок на три фракции были выделены разветвленный тетramer с 95%-ной степенью чистоты (т. кип. 103–104°/2 torr, d_4^{20} 0,9750, n_D^{20} 1,4906) и линейный тетramer, содержащий лишь 2–3% разветвленного (т. кип. 119–120°/2 torr, d_4^{20} 0,9694, n_D^{20} 1,4890).

4. Двухстадийный способ получения ЛПЭИ из ЭИ. В колбе с мешалкой и обратным холодильником полимеризовали 250 мл ЭИ при температуре кипения с использованием 0,5 мол.% конц. HCl в качестве инициатора. По достижении показателя преломления полимеризационной смеси n_D^{25} 1,4410, соответствующего 25%-ной конверсии циклов ЭИ, полимеризацию тормозили добавлением 5–10 г твердой щелочки и отгоняли непрореагировавший мономер. К остатку добавляли в необходимой пропорции воду и инициатор полимеризации и выдерживали до оконча-

ния полимеризационного процесса. ЛПЭИ выделяли по методике, описанной для мономера.

5. Исследование кинетики полимеризационного процесса. В 2,4 л перегнанного безводного ЭИ растворяли при охлаждении инициатор полимеризации (0,25 мол.% NH_4ClO_4 , 13,5 г) и делили полученный раствор на 24 порции по 100 мл каждая. Первые четыре порции термостатировали при 40, 30, 20 и 4° соответственно; остальные 20 разбавляли различными количествами воды так, чтобы получить пять серий полимеризационных смесей (по 4 смеси в каждой), содержащих 17,7, 29,5, 45,5, 67,6 и 70,7% воды соответственно. По одному раствору от каждой серии полимеризовали при тех же температурах, что и при полимеризации в блоке.

Через определенные промежутки времени из каждой полимеризационной смеси отбирали пробы, взвешивали их, разбавляли водой до получения смеси, содержащей 70,7% воды (29,3% ПЭИ), и измеряли показатель преломления.

Из полученных значений определяли остаточные концентрации циклов ЭИ в смесях, вычисляли константы скорости полимеризации и на их основе определяли значения энергии активации полимеризации.

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

Поступила в редакцию
5 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Polymer J., 3, 35, 176, 1972; 4, 87, 1973; Macromolecules, 5, 108, 359, 1972; 6, 315, 808, 1973; Японск. пат. 7318400, 7329900.
2. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., Б14, 599, 1972; Авт. свид. 461631, 1974; Бюлл. изобретений, № 8, 1975; Пат. ГДР 11866, 1975; Англ. пат. 1459809, 1976; Пат. ФРГ 2530042, 1976.
3. В. Е. Селезнева, Т. Л. Голицына, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 196.
4. П. А. Гембицкий, Н. А. Клещева, А. Д. Антипина, Д. С. Жук, ВИНТИ, Деп. № 2417-75, 1975, РЖХим 1975, 22C188.
5. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Н. А. Клещева, Д. С. Жук, ВИНТИ, Деп. № 2422-75, 1975, РЖХим 1975, 21C61.
6. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
7. O. C. Dermer, G. E. Ham, Ethylenimine and other aziridines, N. Y., 1969.
8. Г. Л. Громова, В. Г. Березкин, П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., А18, 240, 1976.
9. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Химич. пром-сть, 1972, № 7, 502.

ON THE POLYMERIZATION OF ETHYLENEIMINE TO LINEAR POLYETHYLENEIMINE

Gembitskii P. A., Chmarin A. I., Kleshcheva N. A., Zhuk D. S.

Summary

A detailed study has been made of the low-temperature polymerization of aqueous solutions of ethyleneimine (EI) and its oligomers to linear polyethyleneimine (LPEI). A scheme of the polymerization mechanism is proposed. A method has been developed for preparation of LPEI from EI by two-stage polymerization, which includes oligomerization of EI, distillation of unreacted monomer and polymerization of the oligomer mixture in aqueous solution.
