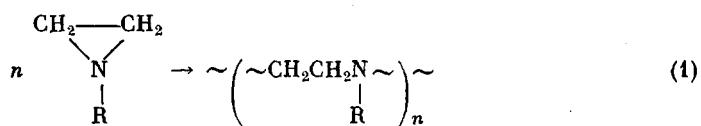


**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА, 1,2-ДИМЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА
И 1-МЕТИЛ-2-МЕТОКСИМЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА**

*Пономаренко В. А., Чекулаева Н. А., Богачева Н. Б.,
Городецкая Е. Ю., Ненатенко А. В.*

Полимеризация N-замещенных трехчленных циклических аминов описана в работах [1–4]. В них отмечена трудность синтеза полiamинов полимеризацией указанных мономеров под влиянием ряда катализаторов, например, триэтилоксонийтетрафторбората, алкилгалогенидов, галогенводородных кислот, метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты и др. вследствие реакций обрыва, которые являются результатом взаимодействия растущего активного центра с третичными аминогруппами полимера или с противоионом



В случае ряда замещенных азиридинов в присутствии триэтилоксийтетрафторбората в хлористом метилене наблюдали [1], что «живущий» характер катионной полимеризации циклических аминов значительно зависит от числа, структуры и размеров заместителей в мономере. Наилучшие результаты получены для мономеров с сильно разветвленными заместителями, например, в случае 1-*трет*-бутилазиридина. В тех же условиях 1-этилэтиленимин практически не давал полимера (выход 2%).

Нами [5] уже отмечена возможность получения с высоким выходом поли-1-метилэтиленимина и поли-1,2-диметилэтиленимина из соответствующих мономеров под влиянием эфирата и тетрагидрофураната трехфтористого бора при полимеризации указанных мономеров в массе. Представлялось целесообразным исследовать особенности протекания в этих условиях полимеризации 1-метилэтиленимина (I), 1, 2-диметилэтиленимина (II), 1-метил-2-метоксиметилэтиленимина (III) и влияние строения мономера на реакционную способность при гомополимеризации и сополимеризации. Полимеризацию изучали ампульным методом. Для 1-метилэтиленимина был применен также метод ПМР-спектроскопии. Спектр 1-метилэтиленимина и его полимера представлен на рис. 1. По мере протекания полимеризации наблюдается уменьшение интенсивности сигналов при 1,50 и 0,81 м.д., относящихся к метиленовым протонам мономера, и появление сигналов при 2,46 м.д., характерных для метиленовых протонов полимера.

Следует подчеркнуть, что в данном случае полимеризация I под влиянием эфирата трехфтористого бора в массе при 0–20° протекает до полной конверсии мономера, молекулярная масса полимера увеличивается пропорционально степени конверсии (рис. 2) и контролируется величиной $\Delta m/c_0$. Это свидетельствует о том, что за время проведения процесса реакции обрыва цепи не играют существенной роли. В соответствии с этим выводом находятся данные ПМР-спектра полимера 1-метилэтиленимина (рис. 1, б), который состоит из двух узких одиночных сигналов с соотношением интенсивностей 3 : 4, характерных для метильных и метиленовых протонов элементарного звена полимера, образующегося по реакции (1). В спектре отсутствуют сигналы, отвечающие метильным и метиленовым протонам у четвертичной аммониевой группы разветвленного полимера или макроцикла [6], а также метиленовым протонам пиперазина [7–9].

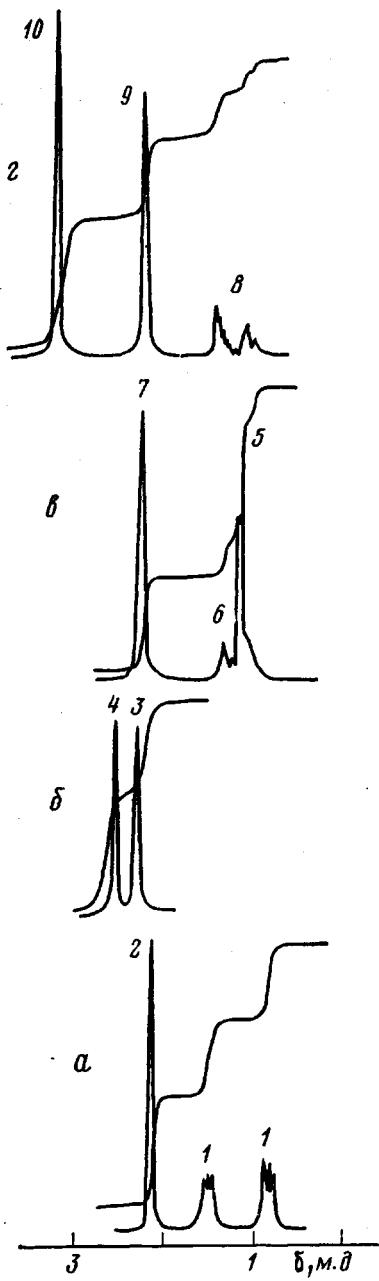
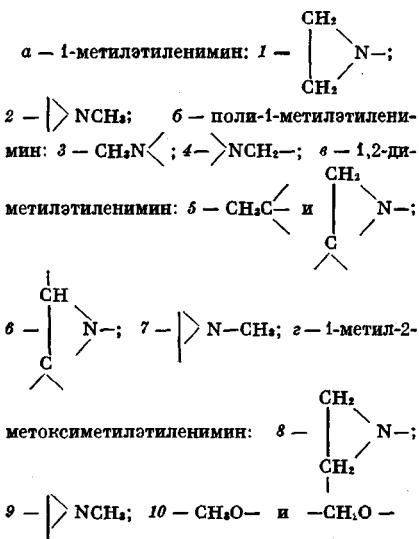


Рис. 1. Спектры ПМР:



С целью исследования влияния замещения у атома углерода на реакционную способность I в полимеризации проведена сравнительная гомополимеризация I, II и III и их сополимеризация. Результаты гомополимеризации показывают (табл. 1), что активность данных мономеров понижается в ряду I>II>III.

Различие в реакционной способности замещенных по углероду мономеров и I проявляется также при их сополимеризации, которая была выбрана как метод количественной оценки относительной активности мономеров. Сополимеризацию проводили при начальной концентрации инициатора 0,1 моль/л и 20° при малых степенях превращения (не выше 10%). Для определения состава сополимеров I и его С-замещенных производных был применен метод ПМР-спектроскопии благодаря тому, что наличие

заместителя в одном из сомономеров обуславливает появление в спектре полимера характерного сигнала, отсутствующего в элементарном звене полимера другого сомономера (рис. 1, а, в, г). Полученные данные соответствовали результатам элементного анализа.

На рис. 3 представлена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров. На основании экспериментальных кривых сос-

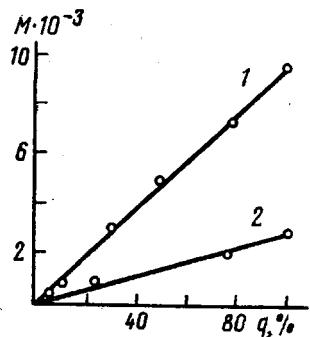


Рис. 2

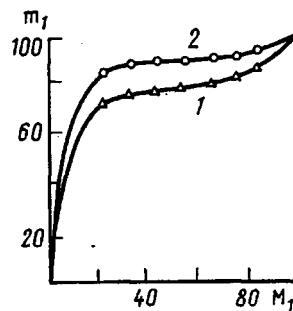


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость молекулярной массы поли-1-метилэтиленимина от степени превращения q при $[m]_0=13,3$ моль/л: 1 — $c_0=0,1$ моль/л; 0° ; 2 — $c_0=0,4$ моль/л; 20° .

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров

Инициатор — эфират трехфтористого бора, $[C]_0=0,1$ моль/л, 20° , в масце; 1 — 1-метилэтиленимин (M_1) — 1,2-диметилэтиленимин; 2 — 1-метилэтиленимин (M_1) — 1-метил-2-метоксиметилэтиленимин

тава сополимера по методу Файнемана — Росса рассчитаны константы сополимеризации: для I и II — $r_1=4,00$ и $r_{II}=0,08$; для I и III — $r_1=5,00$ и $r_{III}=0,06$.

Из настоящей работы и литературных данных [10—12] следует, что замещение по углероду в I оказывает более сильное влияние на понижение

Таблица 1

Полимеризация 1-метилэтиленимина и его производных
в присутствии эфирата трехфтористого бора в масце
 $[m]_0=13,3$ моль/л, 20°

Мономер	Количество инициатора, моль/л	Время, сутки	Выход полимера, %
I	0,1	4	100
II	0,1	180	78
III	0,1	180	50
I	0,4	0,5	100
II	0,4	1	79
II	0,4	4	100
III	0,4	1	56

ние его реакционной способности по сравнению с монозамещенными по углероду производными этиленимина и циклических эфиров. По-видимому, здесь существенное значение имеет стерический эффект двух заместителей как у атома азота, так и у атома углерода. В случае циклических эфиров основным фактором, определяющим их активность в катионной полимеризации, является полярный эффект заместителя [11]. Наличие гетероатома кислорода в заместителе не оказывает существенного влияния на полимеризацию замещенных по углероду 1-метилэтилениминов, как это наблюдалось, например, для глицидиловых эфиров и проявлялось

в увеличении активности этих мономеров за счет координационного эффекта заместителя [12].

Таким образом, применение эфирата трехфтористого бора в качестве инициатора полимеризации в массе 1-метилэтиленимина и его замещенных позволяет получать полиамины практически с количественным выходом и заданной молекулярной массой. Заместители у атома углерода понижают реакционную способность 1-метилэтиленимина.

Полимеризацию осуществляли в массе ампульным методом при использовании высоковакуумной техники заполнения конденсацией из калиброванных объемов. Мономеры получали из соответствующих аминоспиртов по методике работы [13].

Таблица 2
Времена удерживания 1-метилэтилениминов

Соединение	T, кип., °C	ММ	Время удерживания, с		
			Хроматон N-AW-ДМС, апиезон L (15%)	Хроматон N-AW-HMDS	Хезосорб-AW, ПЭГ (15%)
I	27,5	57,10	18	16	13
II	42,5	71,12	20	18	18
III	110,5	101,15	35	19	33

1-метил-2-метоксиметилэтиленимин получен впервые, т. кип. 110,5°, n_D^{20} 1,4147, d_4^{20} 0,8710. Найдено, %: С 59,49; Н 11,25; N 13,86. Вычислено для $C_5H_{11}ON$, %: С 59,37; Н 10,96; N 13,85.

Мономеры сушили последовательно едким кали, натрием и натриевым зеркалом. Инициатор перегоняли в токе азота при атмосферном давлении и дозировали в стеклянные шарки на высоковакуумной установке; полимер также сушили на высоковакуумной установке. Анализ мономеров проводили хроматографически на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности (катарометр). Использовали следующие носители и жидкие фазы: хезосорб AW, 15% ПЭГ; хроматон N-AW-ДМС, 15% апиезон L; хроматон N-AW-HMDS, без жидкой фазы (табл. 2). Условия анализа: колонка из нержавеющей стали длиной 2 м, внутренний диаметр 4 мм, скорость газа-носителя (азот «особой» чистоты) 3,6 л/час, температура 200°.

Спектры ПМР регистрировали на приборе ДА-601Л. Образцы представляли собой растворы мономеров в CCl_4 , а полимеров — в $CHCl_3$, внутренний эталон — гексаметилдисилоксан. Молекулярную массу полимеров определяли эбулиоскопически в метилэтилкетоне.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
19 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. P. K. Bossaer, E. J. Geothals, Makromolek. Chem., 178, 2983, 1977.
2. E. J. Goethals, Pure Appl. Chem., 48, 335, 1976.
3. E. J. Goethals, J. Polymer Sci., Polymer Symp. Ed., 1976, № 56, 271.
4. E. J. Goethals, E. H. Schacht, P. Bruggeman, P. K. Bossaer, J. Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 18, 1, 1977.
5. В. А. Пономаренко, И. А. Чекулаева, Е. Ю. Городецкая, А. В. Игнатенко, А. Г. Кечина, Высокомолек. соед., Б16, 815, 1974.
6. В. А. Пономаренко, И. А. Чекулаева, Н. Б. Богачева, А. В. Игнатенко, Высокомолек. соед., Б23, 230, 1981.
7. N. J. Leonard, J. V. Paukstelis, J. Organ. Chem., 30, 821, 1965.
8. G. A. Olah, P. J. Szilagyl, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2949, 1969.
9. H. Noguchi, A. Rembaum, Macromolecules, 5, 253, 1972.
10. G. D. Jones, J. Organ. Chem., 9, 484, 1944.
11. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 454.
12. С. И. Ильченко, А. М. Хомутов, Г. И. Аликберова, В. А. Пономаренко, Докл. АН СССР, 192, 1071, 1970.
13. S. Tsuboyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1004, 1962.