

УДК 541.64:547.462

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Иванов А. А., Примельес Э.

Изучена полимеризацияmono- и бис-малеимидов под действием третичных аминов. Процесс катализируется уксусной кислотой. Предложен цвиттер-ионный механизм полимеризации.

Известно, что малеимиды полимеризуются по анионному механизму и легко вступают в реакцию полиприсоединения с полифункциональными соединениями, содержащими подвижные атомы водорода [1]. В то же время радикальная полимеризация малеимидов в отсутствие инициаторов не протекает при температурах ниже 100°. Данная работа посвящена изучению полимеризации mono- и бис-малеимидов под действием третичных аминов — главным образом пиридина и его метильных производных.

Малеимиды синтезировали по реакции соответствующего моно- или диамина с малеиновым ангидридом [2]. Первую стадию проводили в кипящем метиленхлориде в течение 1 ч при 5–10%-ном избытке малеинового ангидрида. В ходе реакции выпадает обильный бледно-желтый осадок малеамидокислоты. Выход близок к количественному. Амидокислоту, промытую метиленхлоридом, растворяли в уксусном ангидриде, содержащем 20% ацетата калия. Реакционную смесь быстро нагревали до 80°. При перемешивании растворялась вся амидокислота, вслед за этим выпадал осадок малеимида. По окончании реакции добавляли воду для разложения остатков ангидрида, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, перекристаллизовывали из ди- или тетрахлорэтана. Выход малеимидов составлял 65–75%. Содержание азота в малеимиде на основе анилина 7,9% (расчетные данные – 8,09%), на основе о-толидина – 7,78% (расчетные данные – 7,52%), на основе *n*-фенилендиамина – 10,36% (расчетные данные – 10,44%).

o-Фенилендиамин-*N,N'*-бис-малеимид квалифицировали ч.д.а. перекристаллизовывали из тетрахлорэтана (т. пл. 245°), *n*-фенилендиамин – из воды с активированным углем (т. пл. 139°), *N*-этилмалеимид – из этанола (т. пл. 43°). В НМР-спектрах всех малеимидов отсутствуют резонансные полосы протонов карбоксильной группы. Пиридин очищали кипятиением над гидридом кальция с последующей перегонкой (n_D^{20} 1,5106). Аналогично очищали α -пиколин (n_D^{20} 1,5015), γ -пиколин (n_D^{20} 1,5064) и 2,6-лутидин (n_D^{20} 1,4982).

Полимеризацию проводили в плоскодонных колбах в атмосфере азота. Растворимые полимеры высаждали в воду и обрабатывали ацетоном в аппарате Сокслета. ММ определяли осмометрически.

Обнаружено, что при нагревании бис-малеимидов в пиридине протекает полиреакция, приводящая к образованию геля.

Согласно экспериментальным данным, полученным при взаимодействии *o*-толидин-*N,N'*-бис-малеимида (БМТ) с пиридином, время гелеобразования τ_r сильно зависит от температуры. Так, при 25° в течение 15 сут не наблюдалось признаков полиреакции. При повышенных температурах раствор приобретал интенсивную темно-вишневую окраску и происходило образование геля. Структурированный полимер сохраняет окраску после длительной экстракции из него пиридина кипящим ацетоном или полярными растворителями. Хотя при замене основной части пиридина на ДМФ полярность среды возрастает, τ_r увеличивается. Весьма незначительно замедляет реакцию гидрохинон в присутствии кислорода воздуха, в то время как введение хлористого лития сокращает τ_r (табл. 1).

В ИК-спектрах всех полимерных продуктов появляется полоса поглощения при 1770 cm^{-1} , соответствующая пятичленному насыщенному циклическому имиду, одновременно значительно уменьшается интенсивность полосы 840 cm^{-1} (двойная связь в малеимиде).

Таблица 1

Влияние пиридинина на полимеризацию БМТ

[БМТ], моль/л	[ДМФ] в растворителе, об. доли	[пиридин]:[БМТ]	T°	τ _г , ч
0,0753	0	165 : 1	25	>360 *
0,0753	0	165 : 1	40	168
0,0753	0	165 : 1	60	28
0,0753	0	165 : 1	80	16
0,1340	0,958	4 : 1	80	68
0,1340	0,958	4 : 1	80	75 **
0,1340	0,958	4 : 1	80	43 ***

* Полимер не образуется.

** В присутствии 0,53 моль/л гидрохинона.

*** В присутствии 1,06 моль/л LiCl.

Таблица 2

Влияние производных пиридинина на полимеризацию *n*-БМФ при 80°
(Объемное соотношение амина к ДМФ 1 : 1)

Амин	[<i>n</i> -БМФ], моль/л	τ _г , ч	Амин	[<i>n</i> -БМФ], моль/л	τ _г , ч
2,6-Лутидин	0,186	160	Пиридин *	0,186	9
α-Пиколин	0,186	163	2,6-Лутидин *	0,062	28
γ-Пиколин	0,186	2	α-Пиколин *	0,062	28
Пиридин	0,186	6			

* В отсутствие ДМФ.

Сравнение эффективности пиридинина и его метильных производных в процессе гелеобразования при использовании в качестве малеимида *n*-фенилендиамин-N,N'-бис-малеимида (*n*-БМФ), обладающего более высокой чем БМТ растворимостью в пиридине, показало, что активность производных пиридинина определяется положением заместителей в пиридиновом кольце. Как видно из табл. 2, наличие метильных групп в α-положении к атому азота затрудняет протекание реакции. Она ускоряется только в присутствии α-пиколина (по сравнению с пиридином), хотя наибольшей основностью обладает 2,6-лутидин (для пиридинина, пиколина и 2,6-лутидина значения Р_K равны соответственно 8,8, 8,0 и 7,53 [3]).

В продуктах 48-часового взаимодействия 2,6-лутидина и γ-пиколина с *n*-БМФ в растворе в ДМФ содержание азота составляет соответственно 11,5 и 12,0% по сравнению с 10,4% в *n*-БМФ, что указывает на связывание этих пиридиновых производных в полимере. В ИК-спектрах полимеров имеется полоса метильных групп в области 2900 см⁻¹.

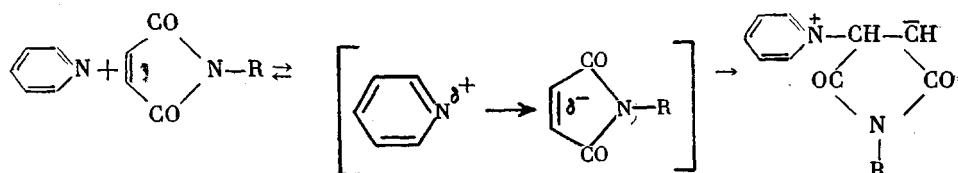
Учитывая, что полимеризация сопровождается гелеобразованием, можно было предположить, что наблюдающиеся изменения в спектрах отчасти связаны со сложностями отмычки полимера от пиридинина, связанного с ним в комплекс. Поэтому были предприняты попытки получения растворимых полимеров на основе мономалеимидов. Такие полимеры синтезировали при взаимодействии N-фенилмалеимида и N-этилмалеимида с пиридином или α-пиколином в течение 12 ч при 80° (табл. 3). Их выход не достигает 100% по малеимиду. ММ несколько превышают 1000, а окраска аналогична наблюдавшейся в случае применения бис-малеимидов. В ИК-спектрах полимеров содержатся полосы поглощения, характерные для соответствующих полималеимидов, а также полосы пиридинина и α-пиколина. Необходимо отметить появление полосы поглощения при 795 см⁻¹ в спектре полимера на основе МЭ и пиридинина. Это позволяет предположить наличие в полимере моносзамещенных пиридиновых колец, находящихся, вероятно, на концах цепей. Внедрение пиридинина в полимер может происходить, если этой стадии предшествует образование цвиттер-иона. Отсюда следует, что взаимодействие пиридинина и его метильных производных с малеимидами не ограничивается образованием донорно-акцепторного комп-

Таблица 3

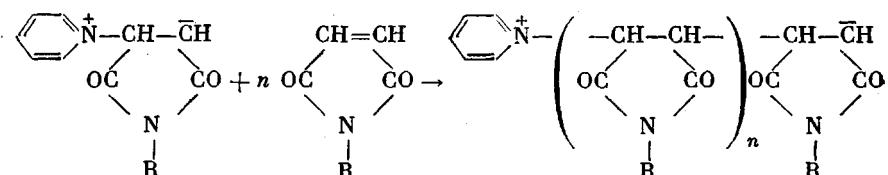
Влияние соотношения пиридин – уксусная кислота на выход и ММ полимера при 80°

Малеимид	Концентрация, моль/л	[Малеимид]: [пиридин]: [CH ₃ COOH]	Выход полимера, %	\bar{M}_n
N-Фенилмалеимид	1,45	1 : 8,65 : 0	92	1040
	1,45	1 : 8,65 : 0,42	95	1140
N-Этилмалеимид	2,0	1 : 6,25 : 0	89	1050
	2,0	1 : 5 : 3	93	1790

лекса и протекает дальше, вплоть до образования цвиттер-ионов



Последние при достаточно высоких концентрациях малеимида обеспечивают дальнейший рост полимерной цепи



По-видимому, по аналогичному механизму протекает полимеризация малеинового ангидрида в расплаве в присутствии пиридина [4]. В то же время чередующаяся сополимеризация, протекающая по цвиттер-ионному механизму и сопровождающаяся раскрытием цикла [5], здесь не имеет места.

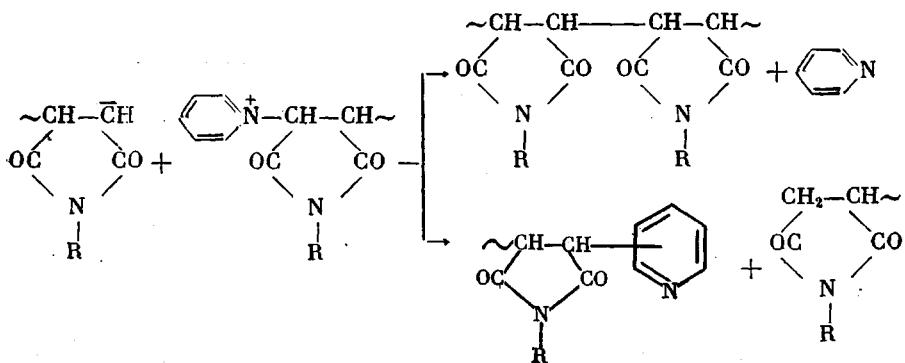
Лимитирующей стадией полимеризации является, по-видимому, образование активных центров при взаимодействии малеимида с третичным амином. Это прежде всего подтверждается тормозящим действием метильных групп, находящихся в α -положении к атому азота в пиридиновых производных, а также практически полным отсутствием признаков протекания процесса при комнатной температуре. Поэтому, создавая условия, благоприятствующие повышению скорости образования цвиттер-ионов, можно увеличить и общую скорость процесса, что и наблюдается в присутствии хлористого лития и особенно ледяной уксусной кислоты. Так, частичная замена растворителя ДМФ на уксусную кислоту при неизменной концентрации пиридина и *o*-фенилен-бис-малеимида (*o*-БМФ) при 80° приводит к уменьшению τ_r с 11,8 ч до 17 мин, т. е. более чем в 40 раз.

Зависимости τ_r от концентраций уксусной кислоты и пиридина при полимеризации *o*-БМФ под действием пиридина, представленные соответственно на рис. 1, 2, свидетельствуют об ускорении полимеризации по мере увеличения концентрации каждого из компонентов.

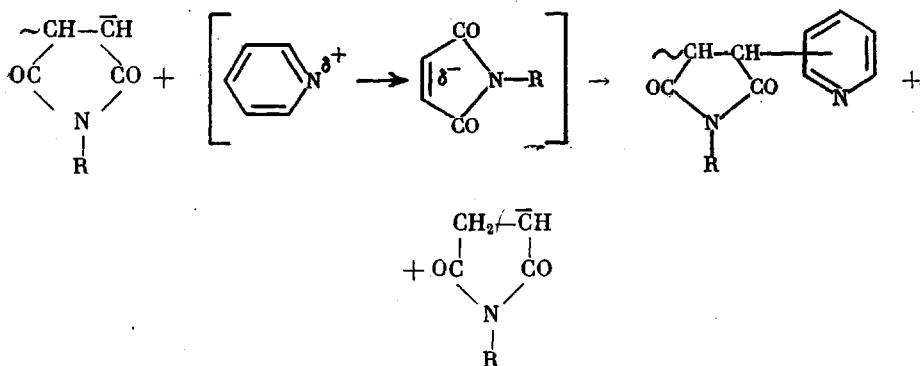
На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения раствора фенилмалеимида в пиридине. Широкая полоса поглощения при 480 нм, соответствующая, по-видимому, цвиттер-ионам, быстро появляется при наличии в системе уксусной кислоты и характеризуется высокой интенсивностью. В ходе процесса интенсивность максимума поглощения постепенно достигает предельной величины. Поскольку в отсутствие кислоты полимеризация практически не идет при низких температурах, когда растворы слабо окрашены, можно сделать вывод, что образование активных центров требует значительной энергии активации. Образование цвиттер-

ионов облегчается при увеличении полярности среды. Так, при полимеризации *n*-БМФ замена половины пиридина на ДМФ ускоряет реакцию: τ_r уменьшается с 9 до 6 ч. Как видно из табл. 3, в присутствии уксусной кислоты возрастают и ММ линейных полимеров. По-видимому, кислота влияет не только на стадию образования активных центров, но и на реакцию роста цепи.

Согласно данным элементного анализа, в полимере на основе фенилмалеимида ($M=1040$) содержится 9,07% азота по сравнению с 8,1% в самом фенилмалеимиде, что соответствует одному звену пиридина на девять звеньев фенилмалеимида. В полимере на основе этилмалеимида ($M=1790$) содержание азота практически совпадает с его количеством в исходном этилмалеимиде. По-видимому, такое различие определяется типом реакции ограничения роста цепи, которая может протекать по механизмам обрывка или передачи цепи. К обрыву и гибели активных центров приводит взаимодействие разноименных ионов



Наболее вероятным механизмом передачи цепи представляется взаимодействие активного центра с комплексом пиридина с малеимидом, сопровождающееся миграцией атома водорода к двойной связи малеимида



В присутствии уксусной кислоты энергетический барьер реакции образования цвиттер-ионов снижается, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием между пиридином и кислотой. Вследствие высокой полярности среды в этих условиях должна также возрастать константа роста. Это в конечном итоге приводит к увеличению степени полимеризации.

Если вместо пиридина используется сильное основание — триэтиламин, то процесс образования цвиттер-ионов должен существенно облегчаться. Оказалось, что при введении в ДМФ, содержащий 0,134 моль/л БМТ, четырехкратного (по отношению к БМТ) мольного избытка триэтиламина раствор, как и в случае использования пиридина, приобретает интенсивную окраску, а при 80° через 12 ч происходит гелеобразование (с пиридином через 68 ч). При взаимодействии 0,058 моля фенилмалеимида с 0,143 моля триэтиламина в 20 мл ДМФ при 80° через 1 ч с количественным выходом образуется полимер с $M_n=1220$. Содержание азота в поли-

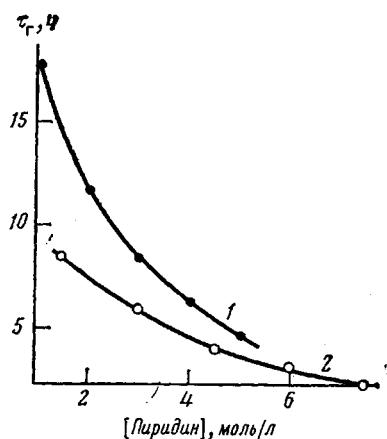


Рис. 1

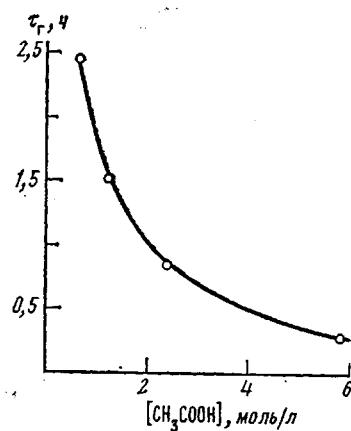


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования от концентрации пиридина при полимеризации *o*-БМФ в ДМФ при 80°. [*o*-БМФ]=0,54 (1) и 0,81 моль/л (2)

Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования от концентрации уксусной кислоты при полимеризации *o*-БМФ в ДМФ (0,54 моль/л) при 80°. Концентрация пиридина 2,15 моль/л

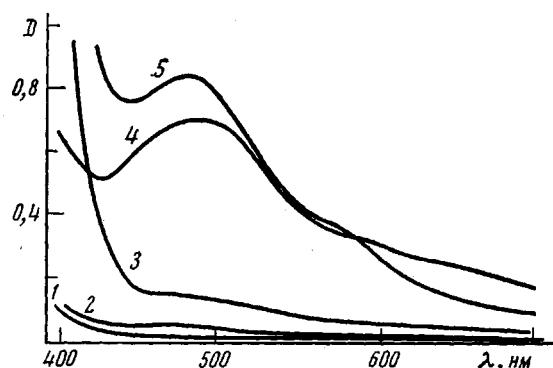
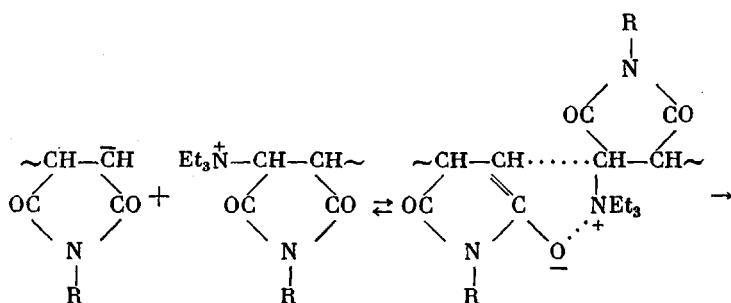
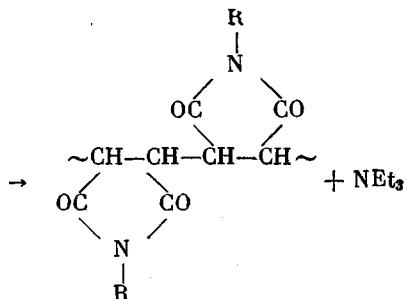


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов N-фенилмалеимида (0,58 моль/л) в пиридине: 1 — после 8 ч реакции при 20°; 2 — после 40 мин при 20° в присутствии 5 моль/л CH₃COOH (20-кратное разбавление реакционной смеси); 3 — после 3 ч реакции при 80°; 4 — после 40 мин реакции при 80° в присутствии 5 моль/л CH₃COOH (10-кратное разбавление); 5 — после 8 ч реакции при 80°

мере такое же, как в фенилмалеимиде, а в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для алкильных групп. Вероятнее всего, в этом случае гибель активных центров сопровождается освобождением молекулы триэтиламина





Интересно отметить, что полимеризация протекает также при замене пиридина на ацетат лития. Смешение 0,025 моля *o*-БМФ и 0,15 моля ацетата лития в 50 мл ДМФ сопровождается появлением интенсивной окраски, типичной для полимеризации в присутствии пиридина, а через 9,5 ч в системе образуется гель. В то же время уксусная кислота в отсутствие пиридина не способна катализировать полимеризацию, ее добавление к раствору *bis*-малеимида даже не изменяет окраску раствора. Если же используется неперекристаллизованный *o*-БМФ, содержащий примесные аминогруппы, то в присутствии уксусной кислоты раствор вскоре приобретает темно-вишневую окраску, являющуюся признаком протекания полимеризации. На основании изложенного становится понятным некоторое тормозящее действие гидрохинона на гелеобразование, так как он может участвовать в передаче цепи с образованием более стабильного аниона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crivello J. V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 1, p. 159.
2. Kraiman E. A. Macromolecular Synthesis, 1966, v. 2, № 1, p. 110.
3. Klingsberg G. Pyridine and its Derivatives. N. Y.: Intersci. Publ., 1960, part 1, p. 31.
4. Sack H., Loucheaux M.-H., Banderet A. Pat. 1400556 (France).—Printed in РЖХим, 1966, 16C 278II.
5. Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 139.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Центральный университет Лас-Вильяс,
г. Санта-Клара, Куба

Поступила в редакцию
10.XII.1982

POLYMERIZATION OF MALEIMIDES IN THE PRESENCE OF TERTIARY AMINES

Ivanov A. A., Primeleyes E.

Summary

The polymerization of mono- and *bis*-maleimides under the action of tertiary amines has been studied. The process is catalyzed by acetic acid. The zwitterion mechanism of polymerization is proposed.