

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОНО- И ДИЭТАНОЛАМИНОВ
С ЭТИЛЛИТИЕМ И ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ
ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИЕНОВ**

Пакуро Н.И., Поляков Д.К., Долгоплоск Б.А.

Известно, что вторичные амины, такие как диэтиламин, количественно реагируют с литийорганическими соединениями с образованием амидов лития, которые в ряде случаев способны вызывать полимеризацию диенов [1–3]. Представляло интерес выяснить, протекает ли аналогичная реакция сmono- идиэтаноламинами (МЭА) и (ДЭА), а также исследовать влияние полученных продуктов на процессы полимеризации диенов и сополимеризации диенов со стиролом, рассматривая их как полидентатные сольватирующие соединения.

Проводили взаимодействие МЭА и ДЭА с этиллитием в бензоле, после чего растворитель удаляли под вакуумом, а сухой остаток разлагали во-

Таблица 1
Условия реакции аминов с этиллитием при 20°

Амин	[LiEt], моли	Соотношение [Li] : [амин] исходное, моль/моль	Время, ч	Соотношение [Li] : [амин] в продуктах реакции, моль/моль
Диэтиламин ДЭА	0,81	2,18	5,3	0,99
	1,38	3,41	23	0,78
	1,57	4,56	20	1,03
	1,84	5,03	20	1,11
	1,26	4,09	20 (4,5) *	1,87
	1,09	4,10	48 (3,5)	2,00
	1,61	7,00	20 (3,5)	1,62
МЭА	1,71	1,74	5	1,66
	1,77	1,98	20	1,61
	1,64	3,01	20	1,99
	1,43	3,66	20	2,06

* В скобках время при 80°.

дой и по объему выделившегося этана рассчитывали количество не вступившего в реакцию этиллития.

Из табл. 1 видно, что взаимодействие ДЭА с этиллитием при 3–5-кратном его избытке при комнатной температуре протекает медленно: за сутки не более чем 1,0–1,5 молей этиллития вступает в реакцию с 1 молем ДЭА. При повышении температуры до 80° и увеличении времени реакции это соотношение увеличивается до двух. С МЭА за 20 ч в реакцию вступает также не более 2 молей этиллития на 1 моль амина. Очевидно, что первыми в реакцию с этиллитием будут вступать гидроксильные группыэтаноламинов. Поэтому можно думать, что в случае ДЭА в реакцию вступают только гидроксильные группы и не затрагивается водород у азота, а в случае МЭА наряду с алкоголятной группой образуется одна связь N–Li. Однако это соединение в отличие от диэтиламида лития не инициирует полимеризацию изопрена и стирола ни в углеводородной среде, ни в ТГФ.

При 3–5-кратном избытке этиллития оставшееся несвязанным литий-органическое соединение инициирует гомополимеризацию изопрена и сополимеризацию бутадиена со стиролом. При этом оказалось, что микроструктура полимеров, определенная по данным ИК- [4] и ЯМР-анализа [5], совершенно идентична структуре, которая обычно реализуется в чисто

Таблица 2

Характеристика полимеров, полученных при полимеризации диенов под действием этиллития в присутствии этаноламинов при 20° *

Амин	[LiEt] моль/л	[Li] : [амин], моль/ моль	Мономер	[M], моль/л	Время, ч	Выход, %	[η], дл/г	Содержание звеньев, %				
								1,4-цик	1,4-транс	1,2	3,4	стирол
ДЭА	0,0726	3,76	Изопрен	8,20	24	90	0,25	72,9	20,8	-	6,3	-
	0,0180	3,04		3,40	23	77	0,35	77,0	17,2	-	5,8	-
	0,0376	5,03	Бутадиен : сти- рол = 79 : 21	6,40	24	97	0,27	73,2	18,3	-	8,5	-
	0,040	3,41		4,41	1,3	25		44,8	37,2	13,0	-	5,0
	0,0864	3,41		3,97	2,5	44		32,4	42,1	7,9	-	17,6
МЭА	0,0686	3,84	Изопрен	2,02	24	94	0,14	72,3	20,5	-	7,2	-
	0,0021	3,84		6,20	48	10	6,76	93,7	2,7	-	3,6	-
	0,0057	3,01	Бутадиен : сти- рол = 75 : 25	3,33	24	74	5,68	92,4	3,9	-	3,7	-
	0,0252	3,66		2,60	1,2	10		42,7	41,4	10,0	-	5,9
				0,85								

* $[\eta]$ измеряли в толуоле при 30°, выход сополимера рассчитывали по отношению к диену.

углеводородных средах при той же концентрации инициатора. При сополимеризации бутадиена со стиролом на начальных стадиях процесса последний практически не входит в сополимер, в то время как по данным работы [6] добавка диметилэтаноламина приводит к полной randomизации сополимера (табл. 2).

Таким образом, продукты реакции этиллития с МЭА и ДЭА не обладают сольватирующими свойствами по отношению к избыточному литийорганическому соединению, катализирующему полимеризацию.

Известно, что азот- и кислородсодержащие электронодонорные соединения обладают сильным сольватирующим действием по отношению к связи C—Li. Наиболее сильными сольватирующими свойствами обладают бидентатные лиганды, содержащие гетероатомы, разделенные двумя метиленовыми группами (тетраметилэтилендиамин, диметиловый эфир этиленгликоля и др.). Сольватирующие соединения, особенно бидентатные, даже в малых количествах сильно влияют на макроструктуру цепи при полимеризации диенов. В их присутствии значительно увеличивается содержание 3,4-изопреновых и 1,2-бутадиеновых звеньев. В настоящей работе обнаружено исключение из этого правила. Производные МЭА и ДЭА не проявляют заметных сольватирующих свойств. Известно, что этаноламины обладают повышенной склонностью к ассоциации. По-видимому, и в производных МЭА и ДЭА имеет место сильное ассоциативное внутри- или межмолекулярное взаимодействие связей O—Li и N—Li между собой, которое приводит к дефициту неподеленных электронных пар, необходимых для сольватации связи металл — углерод. В подобных многомерных ассоциатах алкоголятного типа связь N—H в ДЭА оказывается значительно менее реакционноспособной по отношению к R—Li.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И., Геллер Н. М., Долгоплоск Б. А., Згонник В. Н., Кропачев В. А. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 6, с. 811.
2. Виноградов П. А., Басаева Н. И. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 6, с. 850.
3. Angood A. C., Hurley S. A., Tait P. J. T. J. Polymer Sci. A-1, 1975, v. 13, № 11, p. 2437.
4. Binder J. L., Ransaw H. C. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 4, p. 503.
5. Hung Yu Chen. Anal. Chem., 1962, v. 34, № 13, p. 1793.
6. Narita T., Kazato M., Tsuruta T. J. Macromolec. Sci. A, 1970, № 4, p. 885.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30.XI.1982