

Сорбция ионов Fe^{3+} и UO_2^{2+} из кислых растворов

$[H_2SO_4]$	$lg K_d$ по Fe^{3+}	$lg K_d$ по UO_2^{2+}	$lg K_d$ по Fe^{3+}	$lg K_d$ по UO_2^{2+}
pH	ФМГ		АНКБ-50	
1 н. *	4,518	4,17	3,62	3,62
2 н. *	4,04	4,22	3,65	3,62
3 н. *	4,04	4,17	—	3,66
0,76	—	4,04	—	3,66
1,62	—	4,04	—	4,17
2,32	—	5,17	—	—
2,78	—	5,17	—	4,52
6,50	—	—	—	5,22

* Концентрация раствора.

области сорбция уранила и железа не зависит от кислотности раствора: при концентрации серной кислоты 1 н. коэффициент распределения по железу резко возрастает до 4,5, сорбция же уранила в этой области увеличивается незначительно.

Полиамфолит с группами глицин-N-метиленфосфоновой кислоты обладает высокими коэффициентами распределения по переходным металлам: меди, никелю и кобальту (рис. 5), которые практически не зависят от кислотности раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971, с. 34.
2. Wolf L., Hering R. Chem. Technik, 1958, В. 10, № 11, S. 661.
3. Кабачник М. И., Медведь Т. Я. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1960, № 4, с. 651.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
25.III.1983

УДК 541.64:539.2

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИ-N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА

*Чекулаева И. А., Фонова И. В., Трохова С. Ш.,
Игнатенко А. В., Пономаренко В. А.*

В последние годы отмечается повышенный интерес не только к полиэтиленмину, но и к его N-алкилпроизводным и предлагаются некоторые направления их использования в технике и медицине [1—4]. Поэтому было интересно исследовать строение и свойства одного из представителей данного класса соединений — поли-N-метилэтиленмина.

Ранее [5] была показана возможность получения поли-N-метилэтиленмина с количественным выходом и заданной ММ полимеризацией N-метилэтиленмина в массе при использовании в качестве инициатора эфира-та трехфтористого бора.

В настоящей работе методом ПМР-спектроскопии доказано линейное строение полимера (рис. 1). В спектре присутствуют только два узких одиночных сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 4, которые соответствуют протонам метильной (2,21 м.д.) и метиленовой (2,46 м.д.) групп третичного атома азота полимерной цепи. Спектр линейного полимера отличается от весьма сложного спектра поли-N-метилэтиленмина, полученного в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. В спектре наблюдаются на-

ряду с сигналами метильных и метиленовых протонов у третичного атома азота также сигналы, отвечающие метильным и метиленовым протонам у четвертичных аммониевых групп (2,6 и 3,0–3,4 м.д.), образование которых является следствием реакции передачи цепи на полимер [6].

Свойства линейного поли-N-метилэтиленимина практически не изучены. Линейные поли-N-метилэтиленимины представляют собой бесцветные или слабоокрашенные вязкие продукты. Сохраняя способность растворять-

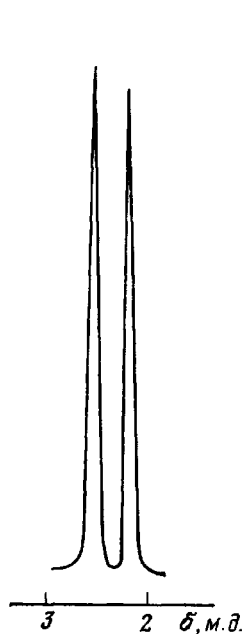


Рис. 1. Спектр ПМР поли-N-метилэтиленимина

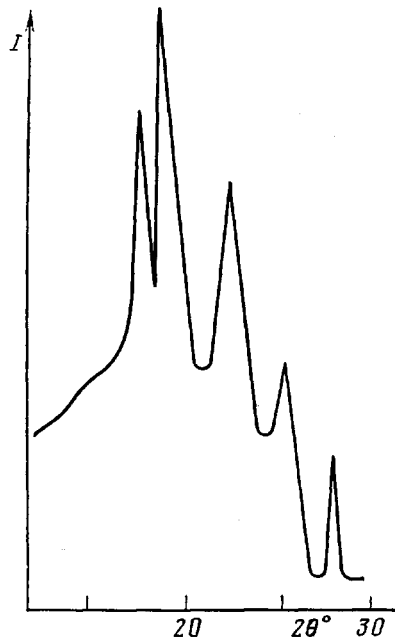


Рис. 2. Дифрактограмма кристаллогидрата поли-N-метилэтиленимина с $M=18\,000$, содержащего 9,5% воды

ся в воде, полимеры растворяются в значительно большем числе органических растворителей, чем полиэтиленимин, а именно в спиртах, ацетоне, хлороформе, бензоле, метилэтилкетоне, толуоле, ТГФ, ДМСО и в ДМФ.

Наиболее детально были исследованы свойства полимера с $M=18\,000$ и $T_c=-82^\circ$, для которого ММР оценено по величине соотношения $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,12$, что свидетельствует об относительной однородности полимера. При стоянии на воздухе полимер адсорбирует влагу, образуя кристаллогидрат (т. пл. 58°). По данным элементного анализа и ТГА, кристаллогидрат содержит 9,5% воды. Найдено, %: С 56,91; Н 12,31; N 22,34. $(C_3H_7N)_x \cdot H_2O$. Вычислено, %: С 57,10; Н 12,25; N 22,19. Дифрактограмма кристаллогидрата содержит ряд интенсивных полос (рис. 2), что говорит о высокой степени кристалличности соединений. При обезвоживании кристаллогидрата в вакууме получают исходный полимер.

Исследована термодеструкция поли-N-метилэтиленимина с $M=18\,000$ методом ТГА. Показано, что разложение основной массы полимера в инертной атмосфере происходит в интервале $300-350^\circ$. Изучена кинетика термодеструкции полимера, определены константы скорости и энергия активации процесса согласно работе [7]. Кинетические кривые выделения летучих продуктов термического разложения (рис. 3) имеют линейные участки при потере веса образца до 75–80%. Это свидетельствует о том, что процесс до высоких степеней превращения характеризуется постоянной скоростью и, следовательно, описывается кинетическим уравнением реакции нулевого порядка. Тот факт, что кинетические кривые выходят

Полученные данные по термодеструкции линейного поли-N-метилэтиленimina отличаются от известных [9] отсутствием деполимеризации полимера, что связано, по-видимому, с различными методами синтеза исследуемых полимеров: прямой полимеризацией N-метилэтиленimina в данной работе и метилированием линейного полиэтиленimina в работе [9].

Синтез поли-N-метилэтиленimina и условия ГЖХ-анализа продуктов термодеструкции на приборе ЛХМ-8МД описаны в работе [5]. Димер получали из N-метилэтиленimina и эфирата трехфтористого бора, взятых в соотношении 2:1, в ТГФ при использовании высоковакуумной техники заполнения ампул. Он представляет собой бесцветный аморфный продукт (т. пл. 17°). Найдено %: С 40,62; Н 8,54; N 15,50. $C_6H_{11}N_2BF_3$. Вычислено, %: С 39,57; Н 7,76; N 15,39. Термодеструкцию полимера проводили в откакумированных ампулах при 300° в течение 1 ч. Спектры ПМР регистрировали для растворов веществ в $CDCl_3$ на приборе ДА-601L (внутренний эталон тетраметилсилан). T_c определяли на приборе УИП-70. Термогравиметрические кривые снимали на электронных термовесах фирмы «Сетарам» в атмосфере гелия. Дифрактометрические кривые записаны на дифрактометре ДРОН-2. ММ определяли эбуллиоскопически и методом Арчибальда на ультрацентрифуге в метилэтилкетоне и абсолютном этаноле. Масс-спектры получали на приборе MS-30 («Кратос», Англия) с системой обработки данных DS-50 при ионизирующем напряжении 70 В в интервале температур системы прямого ввода пробы 50–400°.

Авторы благодарят Ю. С. Некрасова за участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жук Д. С. В кн.: Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. М.: ИНХС АН СССР, 1981.
2. Okanate Y., Kunitake T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 1865.
3. Pshezhetskii V. S., Murtazaeva G. A., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 7, p. 581.
4. Saegusa T., Kobayashi S., Yamada A., Kashinura S. Polymer J., 1979, v. 11, № 1, p. 1.
5. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 235.
6. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 230.
7. Мадорский С. Л. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 14.
8. Cornu A., Massot R. First supplement to compilation of mass spectral data. G. V.: Heyden and Son Limited, 1967, part A, p. 13.
9. Неделько В. В., Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И., Ананьина О. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1599.

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

Поступила в редакцию
27.III.1983

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

УДК 541.64:247.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ФТОРИДОВ

Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Жданов А. А.

Известно, что ионные фториды проявляют высокую каталитическую активность, подобно типичным нуклеофильным катализаторам в реакциях кремнийорганических соединений: восстановления [1], дегидроконденсации [2] и гидролиза [3]. Показано также, что ионные фториды катализируют полимеризацию органоциклоксилоксанов [4].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей реакции полимеризации органоциклоксилоксанов в присутствии ионных фторидов.