

УДК 547.415.3 : 541.64

## УСПЕХИ ХИМИИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Д. С. Жук, П. А. Гембицкий, В. А. Каргин

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Способы синтеза полиэтиленимина . . . . .	1249
2. Полимеризация этиленимина . . . . .	1249
3. Термическое разложение оксазолидона-2 . . . . .	1257
4. Свойства полиэтиленимина . . . . .	1262
5. Реакции полиэтиленимина . . . . .	1264

Полиэтиленимин (ПЭИ) в промышленном масштабе с 1938 г. производят в Германии фирма BASF (Людвигсхафен) и в США — фирма Chemirad Corporation; его используют главным образом для гидрофобизации бумаги и тканей<sup>1-4</sup>, для придания им окрашиваемости<sup>5</sup>, в производстве реактивных красителей<sup>6</sup>, для приготовления анионообменных смол, пленок и мембран<sup>7-9</sup>, а также в литейной промышленности<sup>10</sup> и как добавку к моторным топливам<sup>11</sup>.

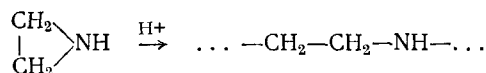
## 1. Способы синтеза полиэтиленимина

Основным способом синтеза ПЭИ является полимеризация этиленимина. Другим простым и удобным методом его получения является термическое разложение оксазолидона-2. Низкомолекулярный ПЭИ (в виде смеси триэтилентетрамина с тетраэтиленпентамином, главным образом) — так называемый полиэтиленполиамин (ПЭПА) — получают в большом количестве конденсацией дихлорэтана с аммиаком или этилендиамином<sup>12</sup> и используют в качестве отвердителя эпоксидных смол.

## 2. Полимеризация этиленимина

Полимеризация напряженных трехчленных циклов составляет специальную область более общего вопроса — превращения циклов в линейные полимеры.

В отличие от других методов синтеза высокомолекулярных соединений, при полимеризации циклов в общем случае (если отвлечься от особенностей типа связи в напряженных трехчленных циклах) электронная структура и число химических связей в системе не изменяются; меняется только порядок их расположения. Если при полимеризации этиленимина



разрывается связь С — N в цикле, то такая же связь образуется в линейной молекуле ПЭИ.

Термодинамическая возможность полимеризации циклов определяется изменением свободной энергии при протекании этой реакции. Напряжение в трехчленных циклах обуславливает большую термодинамическую устойчивость полимера по сравнению с

мономером, а тепловой эффект их полимеризации ( $\sim 23$  ккал/моль для этиленимина)<sup>13</sup> может служить мерой этого напряжения. Таким образом, по способности к полимеризации трехчленные циклы близки к двойной связи олефинов (теплота полимеризации  $\sim 22,5$  ккал/моль).

Другой стороной вопроса является кинетическая возможность полимеризации, т. е. подвижность соответствующих связей в условиях реакции, поскольку термодинамически неустойчивые соединения могут быть вполне устойчивы кинетически и не будут полимеризоваться, если они не содержат лабильной связи. В качестве примера можно привести циклоалканы, для которых, несмотря на довольно значительную термодинамическую неустойчивость (например, для циклопропана она составляет  $\sim 25$  ккал/моль), еще практически не найдены условия полимеризации\*. В этом случае абсолютная равноценность всех связей в цикле приводит к тому, что специфическим проявлением термодинамической неустойчивости напряженных алициклов при высоких температурах оказывается<sup>15</sup> гомолитическая термическая изомеризация в производные этилена.

Трехчленные гетероциклы (этиленимин, окись этилена, этиленсульфид) в абсолютно чистом состоянии кинетически вполне устойчивы в силу близости энергетических характеристик всех эндоциклических связей. Однако, они полимеризуются в присутствии определенных активаторов (катализаторов полимеризации), избирательно действующих на связь углерод — гетероатом. Действительно, было показано<sup>16</sup>, что абсолютно сухой\*\* и чистый этиленимин не полимеризуется даже при  $150^\circ$ . Наиболее обычными полимеризующими агентами являются кислоты<sup>17–24</sup> (включая уголекислоту<sup>25, 26</sup>, кислые соли<sup>18–20</sup> и фенол<sup>27</sup>), алкилирующие агенты<sup>18, 28–30</sup>, трехфтористый бор<sup>18, 31–33</sup>, безводное хлорное железо<sup>33</sup>, нитрат или перхлорат серебра<sup>34</sup>, поверхностно-активные вещества (кизельгур, активированный уголь<sup>20</sup>, окись алюминия, силикагель и т. д.<sup>32</sup>), аммиак под давлением<sup>35</sup> и вода\*\*\*. Любой реагент действует как катализатор полимеризации этиленимина, если он может продуцировать четырехвалентный азот в иминном цикле (путем солеобразования, окисления или координации).

Основания, известные как катализаторы анионоидной полимеризации окисей, не вызывают полимеризации этиленимина<sup>32</sup>. Катализирующие свободно-радикальную полимеризацию винильных соединений перекиси и УФ облучение\*\*\*\* также не эффективны в этом отношении<sup>32</sup>. Ингибиторы свободно-радикальной полимеризации не ингибируют полимеризацию этиленимина. Ингибирующее действие оказывают<sup>18, 32</sup> натрий, калий, амид натрия и карбонат стронция.

**Механизм.** В отношении механизма полимеризации этиленимина не существует единства мнений. Немецкие авторы<sup>24, 32, 39</sup> отстаивают меха-

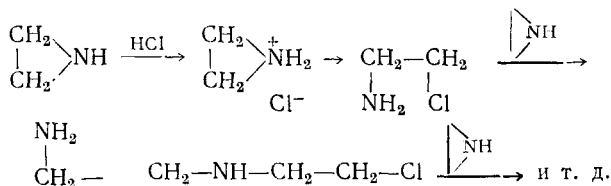
\* В литературе имеется единственное сообщение<sup>14</sup>, описывающее получение полимерного продукта из фенилциклопропана в условиях высоких давлений (до 2000 атм).

\*\* Была разработана<sup>16</sup> специальная методика приготовления абс. сухого этиленимина. Сухой этиленимин (высушенный стоянием над натрием) перегонялся в вакууме и конденсировался над свеженарезанным и прогретым в вакууме натрием. При охлаждении твердой уголекислотой натрий растворяется с образованием ярко-синего раствора. От полученного раствора этиленимин отгоняли в тщательно вакуумированную колбу. Раствора натрия не образуется, если этиленимин не подвергают предварительному высушиванию.

\*\*\* Особым катализатором полимеризации этиленимина является вода. Полимеризация в присутствии одной только воды<sup>36, 37</sup> протекает чрезвычайно медленно (даже при повышенной температуре) и обычно прекращается на стадии тетрамера. Вода предложена<sup>37</sup> как специфический катализатор димеризации, тримеризации и тетрамеризации этиленимина.

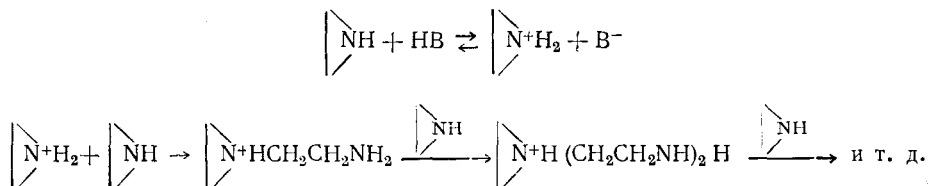
\*\*\*\* Сообщенные японскими авторами<sup>38</sup> результаты полимеризации этиленимина при облучении на поливинилхлориде не представляют противоречия. Тщательными исследованиями было установлено, что в отличие от радикального механизма винильной полимеризации, в этом случае полимер образуется в результате обычной кислотной полимеризации этиленимина, катализируемой ОН- или СООН-группами, возникающими при облучении полимера-носителя.

низм конденсационной полимеризации, который предполагает промежуточное образование продукта присоединения катализатора с раскрытием цикла этиленимина (например, в случае  $\text{HCl}$  — гидрохлорида  $\beta$ -хлорэтиламина) и включает две стадии: внутримолекулярную инверсию (определяющая скорость стадия) и анионоидное расщепление:



Более обстоятельные и строгие кинетические исследования английских<sup>16, 40</sup> и американских<sup>18</sup> авторов отвергают этот механизм. Не находит объяснения то, что реакция гидрохлорида  $\beta$ -хлорэтиламина со слабо-анионоидным этиленимином подчиняется закономерностям реакций второго порядка, тогда как кинетика его реакции с сильно-анионоидным едким кали другая. Из реакционных смесей полимеризации не был выделен гидрохлорид  $\beta$ -хлорэтиламина, хотя было показано, что он сам медленно полимеризуется при комнатной температуре<sup>18</sup>.

Авторы предложили механизм катионоидной присоединительной полимеризации полярного типа, происходящей по ступенчатой реакции иона иминия с незаряженными циклами:



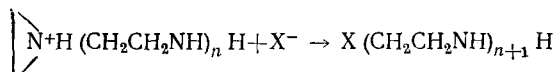
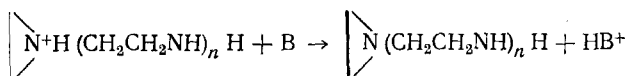
Первая из рассмотренных реакций равновесная и поскольку скорость роста полимерной цепи медленнее переноса протона, все протоны будут определенным образом распределены между различными основными центрами полимеризационной смеси. Распределение является функцией их относительной концентрации и основности. На ранних стадиях большая часть протонов связана с мономерными молекулами, и основной продукт полимеризации — димер. Когда концентрация димера станет значительной по сравнению с мономером, начнется образование тримера, тетрамера и высших полимеров, т. е. подобно переносу цепи радикалом или ионом в винильной (радикальной или ионной) полимеризации, здесь мы имеем перенос равновесия протонизации.

В процессе реакции будет возрастать степень полимеризации и постепенно исчезнут низкомолекулярные продукты. Это подтверждается<sup>16</sup> последовательной хроматографией (на бумаге) продуктов полимеризации этиленимина. На первой хроматограмме выделяется до семи различных пятен или полос (вплоть до октамера) с неразрешимой полосой высших полимеров. Были отмечены также два слабых пятна, более подвижным, чем димерное, вызванные, как было показано, примесями этаноламина и 2-амино-2'-оксиэтиламина (продукта гидролиза димера).

Не исключена также возможность соединения двух полимерных молекул за счет их концевых этилениминных групп. Это подтверждается возрастанием степени полимеризации в смесях, не содержащих моно-

мерного этиленимина<sup>16</sup>, а также самопроизвольной полимеризацией специально синтезированного димера этиленимина<sup>41</sup>.

Обрыв цепи (в данном случае дезактивация иминиевого иона) может происходить при отрыве протона основанием В (например молекулой мономера, амино- или иминогруппой полимера, анионом, водой и т. д.), либо раскрытием цикла анионом:

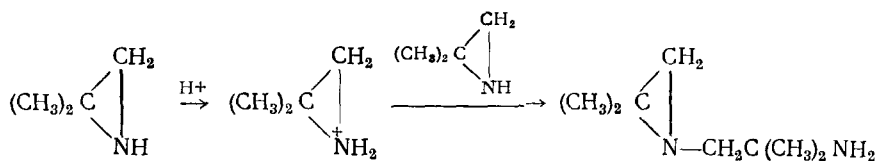


Если в последней реакции  $\text{X}^-$  представляет иминогруппу полимера, то полимерная цепь разветвляется.

Таким образом, хотя полимеризация этиленимина является присоединительной полимеризацией и в каждый данный момент присутствует лишь небольшое число реакционноспособных иминиевых ионов, общий характер ее подобен процессу ступенчатой поликонденсации, где все молекулы имеют реакционноспособные группы из-за очень быстрого перераспределения водородных ионов между различными присутствующими веществами.

Для решения вопроса о механизме рассмотренной полимеризации представляет интерес изучение реакции несимметрично замещенных производных этиленимина, поскольку различия в механизме реакции, которые для незамещенного этиленимина могут быть выявлены только из кинетических закономерностей, в этом случае приводят к различиям структурным.

На примере полимеризации 2,2-диметилэтиленимина было показано<sup>42</sup>, что реакция сопровождается расщеплением связи между азотом и  $\text{CH}_2$ -группой кольца (выделен димер и с помощью встречного синтеза установлено его строение):



Такое направление раскрытия цикла соответствует \* бимолекулярному инверсионному механизму  $S_N2$ -взаимодействия между заряженным и незаряженным 2,2-диметилэтилениминными кольцами.

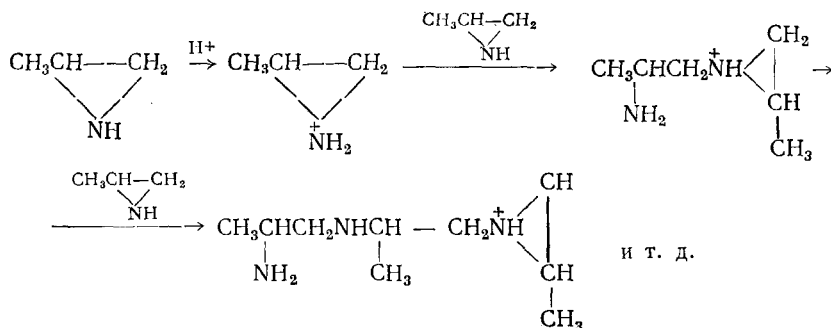
Заключение, что другие алифатические алкиленимины полимеризуются по  $S_N2$ -типу подтверждается косвенно грубым сравнением скоро-

\* Как было отмечено выше, предпочтительный разрыв связи цикла при первичном по сравнению со вторичным или третичным углеродным атомом указывает на инверсионный механизм, в то время как предпочтение третичного первичному свидетельствует о ионизационном механизме.

Было показано<sup>43</sup>, что сдвиг к более сильному атакующему иону или донорной молекуле может устанавливать бимолекулярную инверсию со структурами, которые претерпевают ионизационный механизм в присутствии менее сильных нуклеофилов. В этой связи следует отметить, что иминиевый азот должен оказывать (через углерод, связанный с азотом) значительный эффект, благоприятствующий инверсии.

стей их полимеризации\*. Показано, что 1,2-алкиленимины, имеющие первичный углеродный атом в иминном кольце (1,2-пропиленимин; 1,2-бутиленимин; 2,2-диметилэтиленимин), полимеризуются также легко как этиленимин. Напротив, полимеризация алкилениминов, не содержащих первичного С-атома (*транс*-2,3-бутиленимин; 2,2-диметил-3-*p*-пропилэтиленимин), чрезвычайно затруднена.

Полимеризация оптически активных *d*- и *l*-пропилениминов (эфиратом  $\text{BF}_3$  или  $\text{HCl}$ ) дала<sup>33</sup> твердые полимеры с т. разм.  $\sim 60\text{--}80^\circ$  и сильным (до  $\pm 100^\circ$ ) оптическим вращением противоположного мономеру знака. Высокая степень оптического вращения и значительное возрастание температуры размягчения в сравнении с полимерным *d*, *l*-пропиленимином позволяет предположить весьма высокую степень сохранения асимметрии при полимеризации. Последняя же совместима лишь с  $S_N2$ -типом раскрытия цикла при первичном углеродном атоме:



так как оно не сопровождается образованием или разрывом связей при асимметрическом атоме углерода.

**Кинетика.** Кратко остановимся на кинетике кислотной полимеризации этиленимина. Если предположить, что концентрация катализатора в процессе реакции существенно не изменяется, то для полимеризации этиленимина, которая в согласии с вышеизложенным механизмом является реакцией второго порядка (в отношении иминных циклов) можно написать:

$$\frac{1}{1-P} - 1 = \frac{P}{1-P} - Kt,$$

где  $P$  представляет прореагировавшую часть мономерного этиленимина. Предполагая далее, что распределение молекулярных весов, подобно рассчитанному для поликонденсации<sup>44</sup> и не зависит от температуры, скорости реакции и т. д., получаем  $X^{-0.5} - 1 = K^{**}$ , где  $X$  — непрореагировавшая часть мономера.

Если изобразить графически ход полимеризации во времени для различных кислот в координатах  $\frac{P}{1-P} - t$  (рис. 1), то прогрессивно снижающийся наклон кривых указывает на постепенное уменьшение скорости в ходе реакции, наиболее ярко выраженное на ранних стадиях. Воз-

\* Исследование кинетики полимеризации алкилзамещенных этилениминов осложнено особенностями растворимости соответствующих полимеров. Так, поли-(2,2-диметил)-этиленимин в противоположность ПЭИ, нерастворим в воде и растворим в эфире. Это затрудняет использование вискозиметрических методов для изучения кинетики полимеризации. Для определения скоростей реакции авторы использовали отгонку непрореагировавшего мономера из щелочного раствора реакционной смеси.

\*\* Форма этого уравнения такая же, как для реакции с порядком 1,5 в отношении мономера.

можны два варианта объяснения этого явления: 1) аминный атом азота в мономере или полимере обладает большей основностью, чем иминный, и в силу этого более энергично конкурирует за обладание протоном, 2) катализатор расходуется в процессе реакции.

Тщательными dilatометрическими кинетическими исследованиями было показано<sup>16</sup>, что распределение молекулярных весов не зависит от природы и концентрации катализатора. Это означает, что относительное

распределение протонов между различными основными центрами (иминным азотом в мономере и полимере, первичным и вторичным азотом в полимере) одинаково. В таком случае на любой стадии превращения скорость реакции будет пропорциональна концентрации протонов, а математическое выражение скорости можно записать в виде:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_{x,y} K_{xy} [M_x] [M_y H^+] \quad (1)$$

где  $M_x$  — незаряженное концевое этилениминное кольцо в полимере со степенью полимеризации  $(x-1)$  и  $M_y H^+$  — заряженное этилениминное кольцо в полимере со степенью полимеризации  $(y-1)$ , а  $M$  — общая концентрация иминных колец.

Таким образом, предположение о постоянстве концентрации катализатора в ходе полимеризации\* неверно

(по крайней мере для исследованных кислот), и замедление на ранних стадиях реакции вызвано не образованием сильно основного димера, а объясняется уменьшением концентрации катализатора. Расход катализатора при полимеризации с  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$ , анионы которых могут конкурировать с молекулой имина в раскрытии протонизированного этилениминного кольца, не является неожиданным, поскольку каждая из этих кислот способна реагировать с этиленимином, образуя продукты раскрытия цикла.

Особое место занимает полимеризация этиленимина в присутствии  $HClO_4$ , пикриновой и других кислот с весьма слабо нуклеофильными анионами. В этом случае оказывается справедливым первоначально высказанное предположение о постоянстве концентрации катализатора в процессе полимеризации и уравнение (1) остается в силе. Единственным побочным направлением в этом случае может быть сольволитическое раскрытие этилениминных циклов (гидролиз, алкоголиз), которое, однако, не вносит существенных изменений в кинетическую обработку.

Наоборот, для первой рассмотренной здесь группы кислот отмечена<sup>16</sup> сильная зависимость скорости реакции от использованной кислоты, поскольку кинетика деструкции катализатора в побочной реакции с этиленимином изменяется для различных кислот. Кинетическую обработку

\* Первое предположение может быть также отклонено следующим простым опытом. Скорости полимеризации в присутствии 10–15% добавленных сильных оснований (димера этиленимина, *n*-бутиламина, пиперидина) сравнивались<sup>16</sup> с течением реакции в отсутствие этих добавок. Незначительный эффект торможения может быть приписан разбавлению этиленимина.

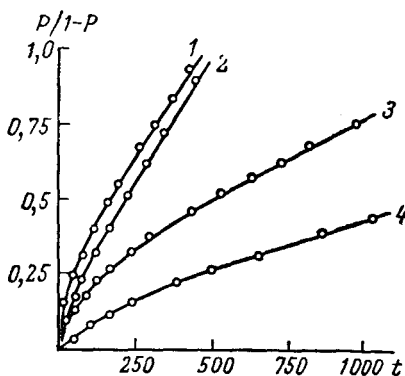


Рис. 1. Полимеризация этиленимина в присутствии различных кислотных катализаторов (зависимость степени превращения от времени). 1 — 0,025 М хлоруксусной кислоты, 2 — 0,054 М *p*-толуолсульфокислоты, 3 — 1,00 М бензойной кислоты, 4 — 0,88 М ди-хлорфенола

в этом случае необходимо проводить с учетом различий в парциальных расходах мономера в побочной реакции. Наиболее определенную форму эти различия приобретают для сильных кислот (серной, соляной, *p*-толуолсульфокислоты), с одной стороны, и слабых (уксусной, бензойной, 2,4-дихлорфенола), — с другой. Если для сильных кислот кинетическое течение деструкции согласуется с полной их ионизацией в растворе этиленимина, то для слабых кислот соответствующая кинетическая обработка базируется на предположении об образовании ионных пар. Ниже будут подробно рассмотрены кинетические закономерности для обоих случаев.

Таким образом, можно отметить, что хотя полимеризация этиленимина и является присоединительной, она отличается от винильной присоединительной полимеризации (радикальной или ионной) по двум основным признакам. Во-первых, наличие равновесного переноса приводит к тому, что все мономерные и полимерные молекулы способны активироваться (и дезактивироваться). Это создает определенные кинетические особенности, подобные тем, которые наблюдаются при конденсационной полимеризации. Во-вторых, парциальный расход катализатора обычно больше чем мономера, тогда как в других типах полимеризации происходит обратное явление.

**Сильные кислоты.** Было показано<sup>16</sup>, что изменение начальной концентрации сильной *p*-толуолсульфокислоты не оказывает влияния на ход полимеризации (ход реакции во всех опытах передается единственной кривой превращения — время, рис. 2). Так что, хотя катализатор и расходуется в ходе реакции, скорость полимеризации в любой момент времени пропорциональна концентрации катализатора:

$$-\frac{d[M]}{dt} \sim [HA]_0 \quad (2)$$

Подобие в каталитической активности всех сильных кислот (при полимеризации этиленимина) показывает, что они практически полностью ионизированы в этиленимине. Следовательно,  $\Sigma[BH^+] = [HA]$  в момент времени  $t$ . Если  $[M_y H^+]/[BH^+]$  не зависит от концентрации кислоты, а значит  $[M_y H^+] \sim [HA]$ , то подставляя это выражение в уравнение (1), получим  $-\frac{d[M]}{dt} \sim [HA]$  (3), т. е. скорость полимеризации в момент времени  $t$  пропорциональна концентрации кислоты в этот момент, а следовательно, и отношение парциального снижения концентрации мономера к парциальному снижению концентрации кислоты должно быть постоянным, т. е.

$$\frac{[HA] d[M]/dt}{[M] d[HA]/dt} = K \quad (4)$$

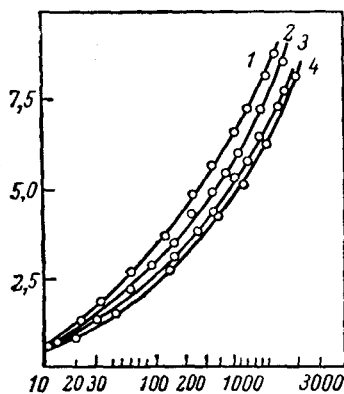
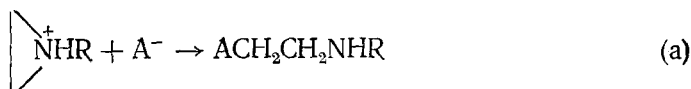


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации этиленимина от начальной концентрации ( $C_0$ ) сильной (*p*-толуолсульфоновой) кислоты при  $40^\circ$ . 1 —  $C_0$  6,1 вес.%; 2 —  $C_0$  3,85 вес.%; 3 —  $C_0$  2,30 вес.%; 4 —  $C_0$  1,30 вес.%

Подставляя сюда (3), получаем  $-\frac{d[HA]}{dt} \sim [HA]^2$  (зависимость второго порядка в отношении концентрации кислоты). Она согласуется с расходом кислоты по реакции:



где  $R = \text{H}$  или полимерной цепи произвольной длины.

Для последней реакции можно записать также

$$-\frac{d[HA]}{dt} = \sum_y K_{yA-} [A^-] [M_yH]$$

и если подставить, в силу отмеченного выше,  $[A^-] = [HA]$  и  $[M_yH^+] \sim [HA]$ , то мы получим общее выражение для скорости полимеризации этиленimina, приведенное на стр. 1253. Таким образом, кинетика полимеризации, катализируемой сильной кислотой, которая может вызывать только одну побочную реакцию типа (a), может считаться выясненной до конца разобранным здесь случаем на примере *p*-толуолсульфокислоты. К этому типу относится также полимеризация в присутствии  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Слабые кислоты.** Отмеченные выше кинетические закономерности не выполняются для слабых кислот. В случае бензойной кислоты суммарная скорость больше, чем следовало бы ожидать по первому порядку в отношении начальной концентрации кислоты. Расхождение особенно ярко выражено (см. рис. 3) на поздних стадиях реакции, где реакция при низкой концентрации бензойной кислоты практически прекращается, хотя большая часть этиленimina еще не прореагировала.

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации этиленimina от начальной концентрации ( $C_0$ ) слабой (бензойной) кислоты при  $40^\circ$ . 1 —  $C_0$  12,25 вес.%; 2 —  $C_0$  5,72 вес.%; 3 —  $C_0$  3,47 вес.%; 4 —  $C_0$  1,53 вес.%

до слабее, чем сильных, даже на начальных стадиях реакции. Для сильных кислот предполагается полная диссоциация в растворах этиленimina. Чтобы объяснить низкую каталитическую активность слабых кислот, надо предположить либо равновесный характер их диссоциации (с наличием значительных количеств недиссоциированной формы), либо принять по аналогии с ионной винильной полимеризацией<sup>45</sup>, что в случае слабых кислот образуются не свободные ионы, а ионные пары типа

пары типа  $\left[ \text{NH}_2\text{A}^- \right]^+$ , и что каталитическая активность таких ионных пар (тенденция к раскрытию цикла) меньше, чем у свободного иминиевого иона.

Если теперь принять, что равновесие реакции  $\left[ \text{NH} \right] + \text{HA} \rightleftharpoons \left[ \text{NH}_2\text{A}^- \right]^+$



сдвинуто нацело в сторону ионной пары, то кинетическая обработка для случая слабых кислот будет совершенно аналогична приведенной выше для сильных (на примере *p*-толуолсульфокислоты) с тем отличием, что концентрация свободного иминиевого иона заменяется на концентрацию ионных пар. Уравнение (3) сохраняется. Однако деструкция катализатора, которая была реакцией второго порядка для сильных кислот, становится реакцией первого порядка для ионных пар. Следовательно,  $-\frac{d[\text{HA}]}{dt} \sim [\text{HA}]$  и уравнение (4) для сильных кислот заменяется

для слабых кислот уравнением  $\frac{[\text{HA}]}{[\text{M}]} \frac{d[\text{M}]/dt}{d[\text{HA}]/dt} = K [\text{HA}]$  согласно которому

парциальное уменьшение концентрации катализатора (а значит скорости полимеризации), соответствующее парциальному снижению концентрации мономера, будет больше снижения концентрации кислоты. Другими словами, начальные скорости будут снижаться быстрее для наиболее разбавленных растворов кислот, как это действительно происходит при использовании бензойной кислоты.

Таким образом, предположение о существовании ионных пар хорошо объясняет различие в кинетическом поведении между сильными и слабыми кислотами. Возможно также существование промежуточных случаев.

### 3. Термическое разложение оксазолидона-2

Другим важным способом получения ПЭИ является реакция термического разложения циклического уретана — оксазолидона-2. Термолиз оксазолидона-2 в сильнощелочном растворителе (триэтанолламин) приводит к мономерному этиленимину<sup>46</sup>, некатализируемый или катализируемый слабоосновными катализаторами термолиз приводит к получению ПЭИ<sup>47, 48</sup>. Простота синтеза оксазолидона-2 и реакции его пиролиза, отсутствие сложных катализаторов, растворителей, особой аппаратуры, а также исключение использования высокотоксичного<sup>49–51</sup> и мутагенноактивного этиленимина привело к тому, что за короткое время в этом направлении было выполнено много теоретических и прикладных работ<sup>46–48, 52–55</sup>.

Впервые возможность получения ПЭИ, минуя этиленимин, была отмечена в патентной литературе<sup>47</sup>, где отсутствовали какие-либо данные о свойствах и составе продуктов пиролиза, а сообщалось только, что максимальное содержание азота в полимере достигнуто равным 23,7%. В более детальной работе<sup>48</sup> было показано, что ПЭИ не является единственным продуктом термического разложения; наряду с полимером авторы выделили три низкомолекулярных вещества (одно твердое и два жидких). Одним из жидких продуктов оказался этанолламин, образовавшийся, по мнению авторов, при гидролизе промежуточно образующегося этиленимина. Двум другим веществам было приписано строение замещенных мочевины. ИК спектроскопическое исследование полимера показало, что он также содержит карбонильные группы. В последнее время в ряде статей<sup>52–54</sup> японские авторы описали тщательное исследование состава продуктов пиролиза различных замещенных оксазолидонов-2 (а также оксазолидона-2), кинетики и механизма этой реакции.

**Продукты пиролиза.** Было показано<sup>53</sup>, что пиролиз оксазолидона-2 при 230° и атмосферном давлении в токе сухого азота сопровождается выделением лишь ~61% теоретического количества углекислоты и, следовательно, ~39% оксазолидона-2 превращается в другие термически

стабильные карбонильные соединения. В ИК спектре пиролизата исчезновение карбонильной полосы оксазолидона-2 (при  $1760\text{ см}^{-1}$ ) сопровождается появлением новой полосы карбонильной группы (при  $1686\text{ см}^{-1}$ ).

Тщательным фракционированием пиролизат был разделен на четыре фракции (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

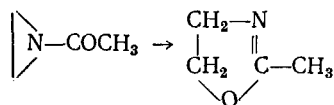
Состав пиролизата оксазолидона-2

Фрак- ции	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Название	Содержа- ние, %
1	—	—	Этаноламин	4,76
2	180—185 (3,5 мм)	51,5	1-(β-оксиптил)-имидазолидон-2	52,38
3	—	239	1-(β-азиридиноэтил)-имидазолидон-2	4,76
4	—	—	ПЭИ	38,1

В согласии с упомянутыми наблюдениями Джонса и сотрудников<sup>48</sup>, первая фракция представляет собой этаноламин. Строение 1-(β-оксиптил)-имидазолидона-2 (вторая фракция) и 1-(β-азиридинилэтил)-имидазолидона-2 (третья фракция) доказано анализом, исследованием ИК спектров, а также сравнением с препаратами, полученными встречным синтезом. Большое количество низкомолекулярных продуктов (~62%) объясняется, по-видимому, растворимостью оксазолидона-2 при температурах выше  $80^\circ$  в продуктах пиролиза, что увеличивает вероятность протекания побочных реакций.

ИК спектр четвертой полимерной фракции содержит три амидных полосы поглощения при  $1695$ ,  $1495$  и  $1275\text{ см}^{-1}$ , которые аналогичны полосам в спектрах второй и третьей фракций. Таким образом, результаты ИК спектроскопического анализа полимерных продуктов пиролиза оксазолидона-2 позволяют предположить, что они представляют собой смесь низкомолекулярных фракций ПЭИ\*, часть из которых имеет на концах цепей 2-имидазолидоновые кольца, присоединенные своими 1-положениями.

Пиролитическое декарбоксилирование 3-ацетилксазолидона-2, наряду с соответствующим полимером, дает значительное количество 2-метилксазолина-2<sup>53</sup>, который, по-видимому, образуется в результате перегруппировки N-ацетилэтиленимина:

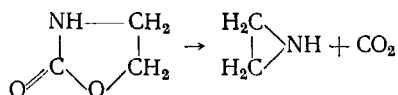


подобной перегруппировке N-бензоилэтиленимина в 2-фенилксазолин-2<sup>58</sup>.

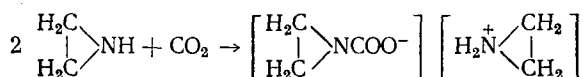
\* Невысокий молекулярный вес полимеров, получаемых термоллизом оксазолидона-2, согласуется с исследованиями деполимеризации ПЭИ и его N-замещенных производных. Было показано<sup>41</sup>, что N-замещенные полиэтиленимины, как правило, деполимеризуются при более низких температурах, чем сам ПЭИ. Так, поли-(N-фенетил)-этиленимин при  $150^\circ$ , а поли-(N-n-бутил)-этиленимин — при  $200^\circ$  полностью деполимеризуются в соответствующие пиперазины.

Хотя сам ПЭИ деполимеризуется в пиперазин только при  $280^\circ$ <sup>56, 57</sup>, однако, разветвленные молекулы ПЭИ могут рассматриваться как частный случай N-замещенных ПЭИ, и, следовательно, температура пиролиза связана со строением полимера.

Механизм термического разложения оксазолидонов-2 лучше всего объясняется, по Джонсу<sup>48</sup>, образованием этиленимина на первой стадии реакции:

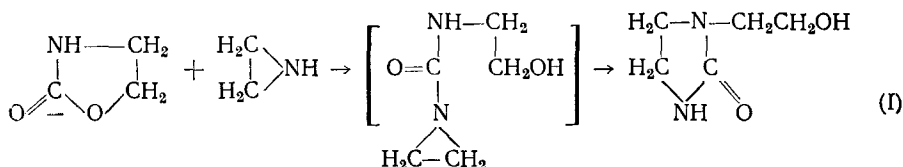


Действительно, весьма стабильный в сильнощелочной среде этиленимин легко полимеризуется в присутствии кислот, образуя ПЭИ в соответствии со ступенчатым механизмом (см. стр. 1251), промотируемым этилениминевыми катионами. Инициирование полимеризации этиленимина углекислотой можно представить следующим образом:

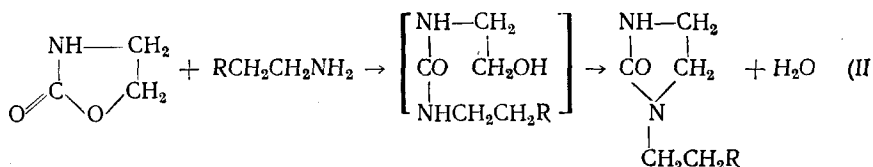


Рассмотренное направление, а также пиролитическая полимеризация, инициируемая некоторыми кислотными примесями или следами воды, по-видимому, приводят к образованию ПЭИ вместо этиленимина в реакции термолiza оксазолидона-2.

Образование побочных продуктов пиролиза также может быть объяснено на основе промежуточного образования этиленимина. Например, 1-(β-оксиэтил)-имидазолидон-2 образуется в результате нуклеофильной атаки молекулы оксазолидона-2 этиленимином с последующей циклизацией образующегося аддукта:



Подобная атака оксазолидона-2 концевой группой полимера с последующим отщеплением воды от аддукта приводит к образованию различных 1-(β-аминоэтил)-замещенных производных имидазолидона-2:



Действительно, соединение, соответствующее  $\text{R}=\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , т. е. 1-(β-ази-

ридилилэтил)-имидазолидон-2 и полимер, имеющий строение (II), представляют собой два других продукта пиролиза оксазолидона-2. Вода, выделяющаяся по уравнению (II), расходуется, по-видимому, на раскрытие циклов этиленимина (этаноламин), а также концевых группировок полимера.

Однако рассмотренный механизм образования низкомолекулярных 1-замещенных имидазолидонов-2 и имидазолидоновых концевых групп полимерных цепей предполагает непереносное отсутствие заместителей в положении 3 оксазолидона и, следовательно, в положении 1 этиленимина. Показано<sup>53</sup>, что термическое разложение 3-замещенных циклических уретанов приводит к полному выделению углекислоты, и в ИК спектре пиролизата отсутствуют частоты СО-групп. Пиролизат 3-(*p*-хлорфенил)-оксазолидона-2 нацело состоит из низкомолекулярного поли-(*N*-*p*-хлорфенил)-этиленимина. Если даже разложение этого оксазолидона остановить после выделения половины теоретического количества углекислоты, то в полученном пиролизате можно обнаружить полосу при  $1767\text{ см}^{-1}$  (карбонил в исходном оксазолидоне), в 2 раза меньшей интенсивности по сравнению с исходным оксазолидоном; появления новых карбонильных полос поглощения не наблюдается.

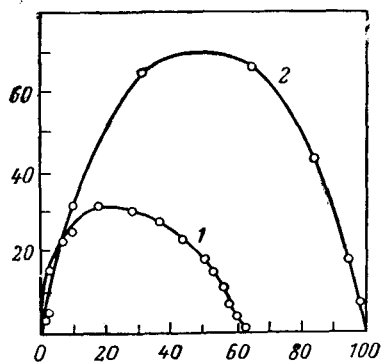


Рис. 4. Характер изменения скорости некатализируемого декарбоксилирования оксазолидонов-2 с течением реакции. 1 — оксазолидон-2 ( $200^{\circ}$ ); 2 — 3-о-нитрофенилоксазолидон-2 ( $230^{\circ}$ ).

оксазолидона-2 показало<sup>54</sup>, что разложение в этом случае является автокаталитической реакцией. Из приведенного на рис. 4 графика видно, что скорости превращения ( $dx/dt$ ) по мере протекания реакции сначала увеличиваются, достигают максимума и затем снижаются.

Такая зависимость  $dx/dt$  от  $X$  представляет характерную кривую скорости автокаталитических реакций. Здесь автокаталитические свойства проявляют основные продукты реакции — этиленимин и его полимер.

Сравнительным изучением скоростей декарбоксилирования различных 3-замещенных оксазолидонов-2 установлено<sup>54</sup>, что раскрытие кольца оксазолидона происходит по связи С—N, а не С—О. Действительно, было показано<sup>54</sup> (см. табл. 2), что реакционная способность 3-арилзамещенных оксазолидонов-2 сильно зависит от электронного характера заместителя в бензольном кольце; электроноакцепторные группы ускоряют декарбоксилирование, а электронодонорные — замедляют.

Таким образом, раскрытие С—N-связи оксазолидона является стадией декарбоксилирования, определяющей скорость процесса.

Изучение кинетики каталитического декарбоксилирования оксазолидонов-2 в присутствии ароматических аминов показало, что каталитический эффект образующегося пиролизата превышает действие добавленного в качестве катализатора ароматического амина — скорость превра-

Таим образом, в отличие от обычной декарбоксиляционной полимеризации, где декарбоксилирование и полимеризация происходят одновременно, декарбоксилирование и полимеризация при термоллизе оксазолидонов являются двумя совершенно независимыми реакциями.

**Кинетика.** Изучение скорости некатализируемого декарбоксилирования оксазолидонов-2 показало<sup>54</sup>, что разложение в этом случае является автокаталитической реакцией. Из приведенного на рис. 4 графика видно, что скорости превращения ( $dx/dt$ ) по мере протекания реакции сначала увеличиваются, достигают максимума и затем снижаются.

Такая зависимость  $dx/dt$  от  $X$  представляет характерную кривую скорости автокаталитических реакций. Здесь автокаталитические свойства проявляют основные продукты реакции — этиленимин и его полимер.

Сравнительным изучением скоростей декарбоксилирования различных 3-замещенных оксазолидонов-2 установлено<sup>54</sup>, что раскрытие кольца оксазолидона происходит по связи С—N, а не С—О. Действительно, было показано<sup>54</sup> (см. табл. 2), что реакционная способность 3-арилзамещенных оксазолидонов-2 сильно зависит от электронного характера заместителя в бензольном кольце; электроноакцепторные группы ускоряют декарбоксилирование, а электронодонорные — замедляют.

Таким образом, раскрытие С—N-связи оксазолидона является стадией декарбоксилирования, определяющей скорость процесса.

Изучение кинетики каталитического декарбоксилирования оксазолидонов-2 в присутствии ароматических аминов показало, что каталитический эффект образующегося пиролизата превышает действие добавленного в качестве катализатора ароматического амина — скорость превра-

ТАБЛИЦА 2

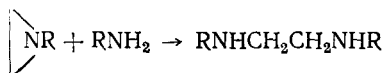
Относительные скорости декарбоксилирования 3-замещенных оксазолидонов-2

Оксазолидон (R—Ox)	Относительная скорость
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ox}$	1
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Ox}$	0,7
<i>p</i> - $\text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—Ox}$	1,9
<i>p</i> - $\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—Ox}$	130,0

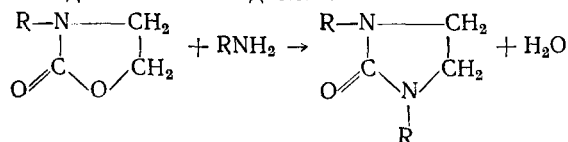
щения выражена характерной для автокаталитических реакций кривой с максимумом.

Однако в присутствии высококипящих алифатических аминов скорость реакции вначале наибольшая.

Нисходящая кривая рис. 5 (в отличие от ожидаемой линейной зависимости  $dx/dt$  от  $X$  для этой реакции псевдопервого порядка) объясняется расходом добавленного амина в побочных реакциях аммонолиза промежуточно образующегося этиленимина:



и конденсации с исходным оксазолидоном-2:



Еще более активными катализаторами декарбоксилирования оказываются полиамины и аминокспирты<sup>54</sup>. Поскольку каталитический эффект полиаминов превышает рассчитанный, исходя из числа аминогрупп, а

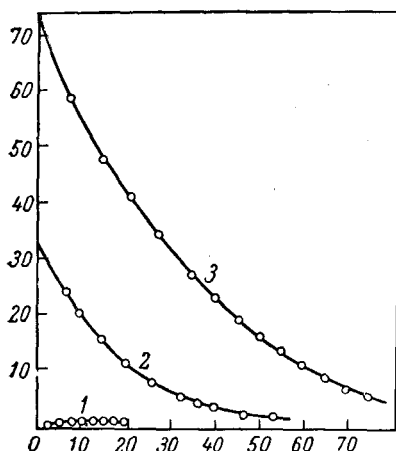


Рис. 5. Характер изменения скорости декарбоксилирования оксазолидонов-2 в ходе реакции (катализируемой *p*-додeciламином в дибензиловом эфире) при 230°. 1 — *p*-нитрофенилоксазолидон-2 без катализатора; 2 — *p*-нитрофенилоксазолидон-2 (1 M/l) с катализатором (0,5 M/l), 3 — *p*-нитрофенилоксазолидон-2 (1 M/l) с катализатором (1 M/l)

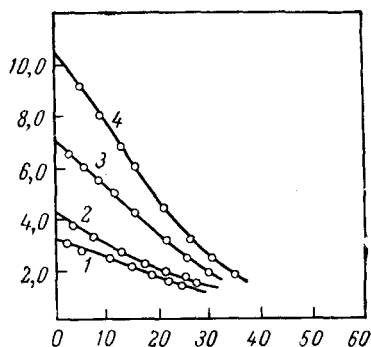
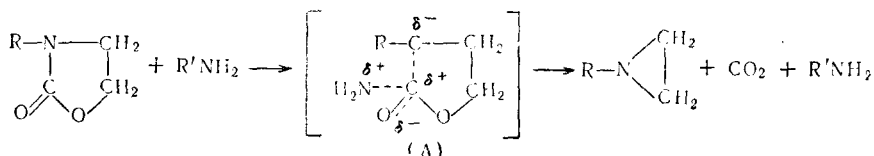


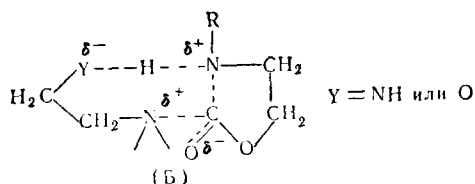
Рис. 6. Характер изменения скорости декарбоксилирования оксазолидона-2 (катализируемого *p*-додeciламином в дибензиловом эфире) при 230° с течением реакции. Оксазолидон-2: 1 — 0,5 M/l + катализатор (0,75 M/l); 2 — 0,5 M/l + катализатор (0,5 M/l); 3 — 1 M/l + катализатор (0,75 M/l); 4 — 1 M/l + катализатор (0,5 M/l)

у спиртов он вообще отсутствует, этот факт наводит на мысль о механизме типа «пуш — пул». В применении к реакции декарбоксилирования оксазолидонов-2 он может заключаться в одновременной нуклеофильной атаке аминогруппой положительного углеродного атома карбонила оксазолидона и электрофильной атаке водородом другой аминогруппы (или, более вероятно, гидроксила) по азоту уретановой группировки оксазолидона.

Таким образом, если некатализируемое декарбоксилирование оксазолидонов, а также реакция в присутствии ароматических аминов протекают как автокаталитические, то катализируемые алифатическими аминами, полиаминами и аминспиртами превращения происходят по двум различным направлениям в зависимости от структуры катализатора. Если в качестве катализатора используется простой амин, реакция проходит, главным образом, через переходное состояние (А):

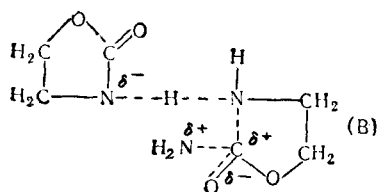


С другой стороны, в реакции катализируемой амином, имеющим группу  $\text{NH}_2$  или  $\text{OH}$  при  $\beta$ -углеродном атоме, активный переходный комплекс, по-видимому, приближается к структуре (Б):



Своеобразное течение реакции отмечено<sup>54</sup> для декарбоксилирования оксазолидона-2 в присутствии простых алифатических аминов (см. рис. 6).

Из рис. 6 видно, что все кривые скоростей превращения для различных начальных концентраций оксазолидона-2 сходятся в одной точке (примерно при 60% превращения). Соответствующими кинетическими расчетами показано, что начальная скорость декарбоксилирования в этом случае подчиняется закономерностям реакций второго порядка по оксазолидону и первого — по амину. Эти особенности можно объяснить своеобразным согласованным механизмом, в котором амин атакует оксазолидон как нуклеофил, в то же время другая молекула оксазолидона атакует его как электрофил. Переходное состояние может быть представлено структурой (В):



#### 4. Свойства полиэтиленimina

**Молекулярный вес.** Олигомерный ПЭИ, получаемый кислотной полимеризацией этиленimina, представляет собой вязкую, почти бесцветную смолу, которая может быть очищена от низкомолекулярных фракций с

помощью электролиза через ацетатцеллюлозные мембраны<sup>32</sup>. Для определения молекулярного веса олигомеров ПЭИ использовались: криоскопия<sup>18</sup> в дифениламинe, определение максимального количества дибромэтана, необходимого для полного сшивания всех иминных (и аминных) групп в полимере<sup>59</sup>, измерение вязкости водных растворов<sup>18</sup>. Соответствующая константа вязкости Штаудингера для 1%-ного раствора ПЭИ в воде,  $K_{\text{ш}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ , была получена экстраполяцией по кривой относительной вязкости очищенных полиэтиленполиаминов. Оказалось, что ПЭИ представляет собой сравнительно низкомолекулярный олигомер.

Степень полимеризации ПЭИ может быть рассчитана<sup>24</sup> теоретически из молярных соотношений имина и катализатора, однако практические значения всегда оказываются ниже в связи с присутствием в полимере низкомолекулярных фракций. Показано<sup>24, 32, 60</sup>, что при полимеризации этиленimina в присутствии обычных кислотных катализаторов можно получить полимеры с молекулярным весом не выше 1000—2200\*, причем средний молекулярный вес ПЭИ зависит от условий полимеризации<sup>24</sup>; он повышается с увеличением начальной концентрации этиленimina при постоянной температуре и понижается с увеличением концентрации катализатора. Если хотят получить ПЭИ с возможно более высоким молекулярным весом, нужно исходить из возможно высоконцентрированных растворов этиленimina и использовать минимальное количество катализатора. Таким минимальным количеством практически (в силу расходования кислоты в побочных реакциях<sup>16</sup>) является 1 мол.% от этиленimina.

Теоретически это соответствует<sup>24</sup> полимеру с  $M=4300$  (если используется чистый этиленимин в отсутствие растворителя); практически, однако, это невыполнимо, так как увеличение концентрации этиленimina выше 50% сильно повышает скорость полимеризации, которая при этом часто протекает взрывообразно<sup>32, 63, 64</sup>. Взрывное течение реакции вызывается недостаточным отводом теплоты полимеризации при высоких скоростях реакции.

Повышение температуры также увеличивает скорость полимеризации<sup>24</sup>. Влияние температуры существенно зависит от начальной концентрации этиленimina; при высоких концентрациях оно значительно больше, чем в случае разбавленных исходных растворов.

Сравнительно низкое значение молекулярного веса ПЭИ, получаемого кислотной полимеризацией этиленimina в водных и спиртовых растворах, устанавливается, по-видимому, при прекращении полимеризации за счет постепенного раскрытия этилениминных группировок на концах растущих полимерных цепей (в результате сольволиза или побочной реакции с катализатором, см. выше). Полимеризация этиленimina с

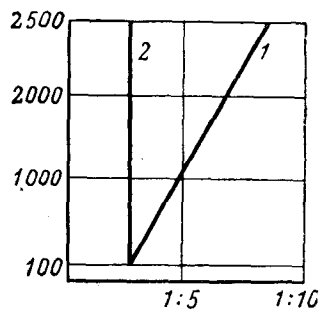


Рис. 7. Зависимость степени разветвления ПЭИ от концентрации катализатора (HCl),  $C=50\%$  этиленimina. Для полимеризации при 20°C (1), при 80°C (2). По оси ординат молярное соотношение этиленимин : катализатор

\* Если для промышленных образцов ПЭИ фирмы BASF молекулярный вес, по-видимому, находится в отмеченных выше границах или вблизи них, то для американских образцов<sup>61</sup>  $M=30\,000-40\,000$  и даже<sup>62</sup> 100 000.

катализаторами, не вызывающими побочной реакции раскрытия цикла (в безводных средах) и в отсутствие посторонних низкомолекулярных соединений, по-видимому, может привести к синтезу более высокомолекулярного ПЭИ. Особое внимание привлекает полимеризация этиленimina, катализируемая высокомолекулярными катализаторами, например, поверхностно-активными веществами или катионообменными смолами.

*Степень разветвления.* Было найдено<sup>65-67</sup>, что ПЭИ может содержать до 38% азота в виде первичных аминогрупп, т. е. представляет собой сильно разветвленный полимер. Образование таких полимеров наблюдается чаще всего, когда полимеризацию проводят до почти полного превращения мономера. ИК спектроскопическое изучение<sup>67</sup> ПЭИ показало, что он содержит первичные, вторичные и третичные атомы N (полосы 2,9; 6,3; 9,0 и 9,6  $\mu$ ). На примере полимеризации этиленimina в присутствии 1 мол.% HCl установлено<sup>66</sup>, что степень разветвления увеличивается с повышением температуры и концентрации кислоты. Интересно отметить, что при низкой температуре (20°) степень разветвления с понижением концентрации кислоты уменьшается (от 38 до 12%); при высокой температуре (80°) она не зависит от концентрации и равна 38% (см. рис. 7). Дополимеризация ПЭИ при высоких температурах приводит к возрастанию степени разветвления снова до 38%.

Неразветвленные полимеры можно получить полимеризацией этиленimina, замещенного при азоте. Так, описано<sup>13</sup> получение линейного ПЭИ (вплоть до молекулярного веса 2000) полимеризацией N-бензолсульфоэтиленimina (нагреванием или в присутствии следов борофторида).

## 5. Реакции полиэтиленimina

*Равновесие ионизации.* Изучению ионизации ПЭИ при помощи потенциометрического титрования были посвящены три работы<sup>59, 67, 68</sup>. Хотя авторы работали с различными образцами ПЭИ, результаты довольно хорошо согласуются между собой. Было показано<sup>59, 67</sup>, что характер кривой титрования ПЭИ в водных растворах KCl (рис. 8) подобен таковому для однокислотных оснований с тем отличием, что значения pH падают более резко, чем для низкомолекулярных аминов. Это свидетельствует о гораздо меньшей способности NH-групп ПЭИ связывать кислоты по сравнению с низкомолекулярными аминами. В присутствии нейтральной соли (KCl) основность NH-групп ПЭИ возрастает. Так, 0,01 M раствор ПЭИ в 1 M KCl имеет pH 9,89, а в точке эквивалентности pH 4,4. Точка эквивалентности достигается при 66% нейтрализации, другими словами, может быть оттитровано только 2/3 основных групп ПЭИ. Подобное явление известно для протеинов<sup>68</sup> и поли-N-винилимидазола<sup>69</sup>.

Аналогичные результаты были получены<sup>67</sup> обратным титрованием щелочью гидрохлорида ПЭИ. Точная нейтрализация достигается после оттитровывания 34% HCl гидрохлорида. Кривая титрования гидрохлорида щелочью расположена инвертно по отношению к кривой титрования основного полиимина.

Константа диссоциации ПЭИ по кислотному типу  $K_a \approx 10^{-9}$  была рассчитана<sup>67</sup> с использованием модифицированного уравнения Гендерсона — Хассельбаха для полиэлектролитов. Оно справедливо только до степени диссоциации  $\alpha = 0,5$ . В этой области ПЭИ следует теории полиэлектролитов Качальского<sup>70</sup>; выше  $\alpha = 0,5$  он ведет себя как мономерная кислота.



Английским авторам удалось<sup>59</sup> отдельно оттитровать аминные и иминные группы в полимере; для первых приводится значение  $pK_a=9,0$ , для вторых —  $pK_a=10$ . Для расчета констант они использовали уравнение цепных полиэлектролитов Качальского<sup>71</sup>.

Весьма сходные результаты были получены при изучении ионизации сшитого дибромэтаном ПЭИ. Было показано<sup>72</sup>, что хотя кривые титрования по форме подобны кривым олигомера, их отличие связано с появлением новых атомов азота, которые не могут быть оттитрованы даже

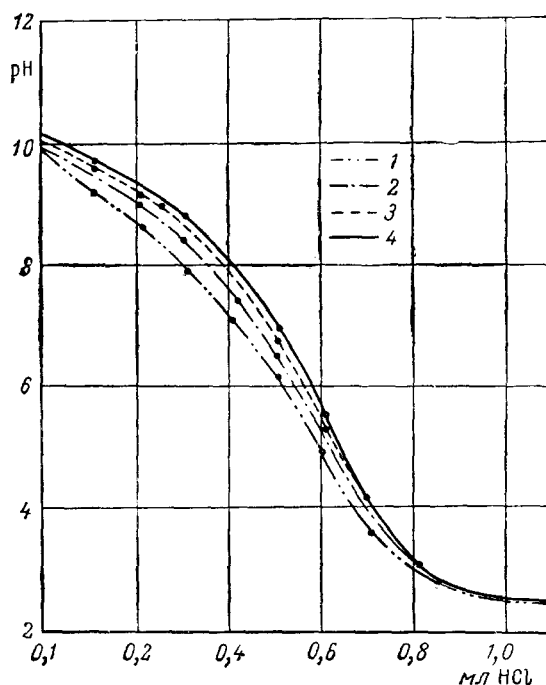


Рис. 8. Кривые потенциометрического титрования ПЭИ (0,01 M раствор) 0,5 N HCl в присутствии переменных концентраций нейтральной соли. 1 — 0,1 N HCl; 2 — 0,5 N HCl; 3 — 1,0 N HCl; 4 — 2,0 N HCl

при pH 1—2, т. е. чрезвычайно слабоосновных (третичные атомы). Их число точно соответствует числу прореагировавших молекул дибромэтана. Если учесть, что обычно образцы ПЭИ содержат до 38% третичных атомов азота из-за разветвления, то становится понятным результат титрования олигомерного ПЭИ.

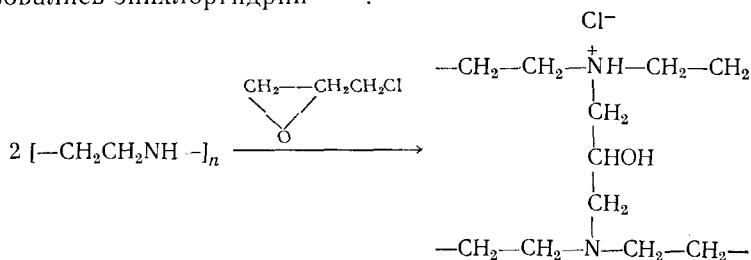
**Соли ПЭИ, комплексообразование.** Измерение вязкости частично нейтрализованных водных растворов ПЭИ<sup>67</sup> показывает, что максимум вязкости лежит при 80% нейтрализации. Дальнейшее прибавление электролита лишь экранирует заряды нитеобразной молекулы полимера. Этим снижается электростатическое отталкивание ионизированных групп, в результате чего вытянутые нити ионизированного ПЭИ все больше переходят в статистические клубки, как в незаряженных нитевидных молекулах.

Было найдено также, что соли ПЭИ сильно гидролизуются в растворах (до 30%). Титрование сшитого ПЭИ различными кислотами дает

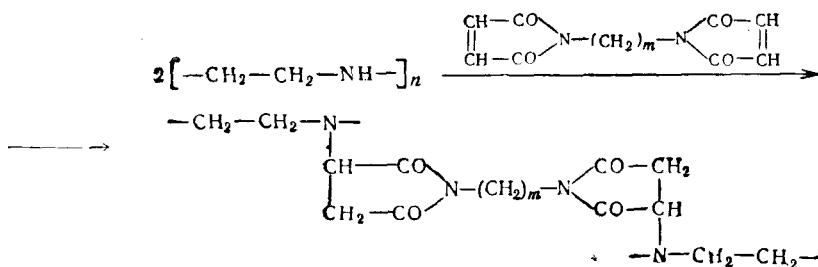
порядок сродства смолы к анионам в последовательности: ацетат < хлорид < *p*-толуолсульфонат. В этом же порядке снижается степень набухания соответствующих солей сшитого олигомера в воде, что свидетельствует о возрастании ассоциации ионов благодаря ван-дер-ваальсовским силам сцепления между анионами и полимерными цепями. Отмечается также<sup>67, 72</sup>, что ПЭИ поглощает медь (а также кобальт и никель) с образованием аммиакатов. Комплексообразование сопровождается снижением основности ПЭИ и уменьшением вязкости водных растворов, вследствие снижения гидрофильности при экранировании ионных группировок комплексообразующими ионами меди. Аммиакаты ПЭИ с медью и никелем могут быть полностью высушены, полученные порошки не гигроскопичны в отличие от ПЭИ.

Изучение солей ПЭИ представляет интерес для фундаментальной теории полиэлектролитов в связи с исключительно высокой плотностью зарядов ионных групп.

*Сшивание цепей ПЭИ (реакции отверждения).* Получение чисто алифатических анионообменных смол чрезвычайно высокой емкости, основанных на сетках ПЭИ, привлекло особое внимание к изучению реакции сшивания ПЭИ различными веществами. В качестве сшивающих агентов использовались эпихлоргидрин<sup>73, 75</sup>:



дихлор и дибромэтан<sup>74</sup>, формальдегид<sup>72</sup> и малеинимид<sup>75</sup>:



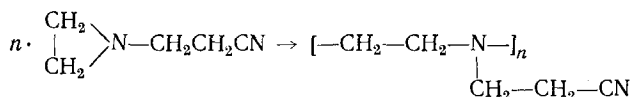
(сшивание за счет раскрытия активированной двойной связи).

Наиболее изучена реакция с дибромэтаном. Изучение отверждения ПЭИ дибромэтаном<sup>72</sup> показало, что минимальное количество дибромэтана, необходимое для образования геля с ПЭИ, составляет 0,028 моля на 1 г/экв. Однако для получения механически прочной смолы это количество необходимо увеличить в пять раз (до 0,16 моля на 1 г/экв). При этом было установлено, что лишь небольшая часть дибромэтана действительно образует поперечные связи между цепями ПЭИ, большая же часть его реагирует с атомами азота одной цепи, образуя небольшие замкнутые петли. Показано, что сушка смолы при 100° приводит к дополнительному сшиванию (снижение степени набухания). Сшитые поли-

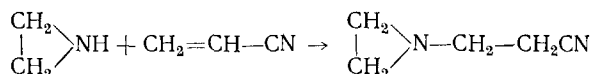
меры, полученные этим методом, устойчивы к кислотам и щелочам в течение 2—3 месяцев.

*Замещенные при азоте полиэтиленимины.* Ацетилизацией уксусным ангидридом ПЭИ был получен водорастворимый N-ацетил-ПЭИ, который предложено использовать<sup>76</sup> в качестве заменителя плазмы крови. Реакции ацилирования (ацетилирования и бензоилирования) ПЭИ было предложено использовать для определения степени разветвления ПЭИ, однако получаемые этим путем результаты недостаточно достоверны. Более надежным способом является, по-видимому, реакция концевых аминных групп ПЭИ с азотистой кислотой по Ван-Слайку<sup>65</sup>, а также кондуктометрическое титрование.

N-Пропионитрил-ПЭИ получен<sup>77</sup> полимеризацией β-этилениминопропионитрила:



который, в свою очередь, легко получается цианэтилизацией этиленимина:

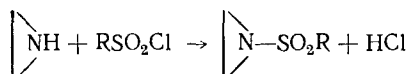


*Бензоилирование* ПЭИ по Шоттен — Бауману дает<sup>18</sup> белый вязкий продукт, растворимый в  $\text{CHCl}_3$ , который после переосаждения в лигроин был получен в виде белого порошка с т. разм. 110°.

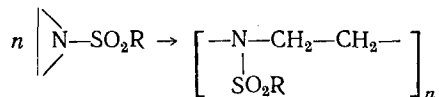
N-Нитрозо-ПЭИ был получен<sup>18, 78</sup> в виде нерастворимого осадка при добавлении  $\text{HCl}$  к ПЭИ в водном растворе нитрита натрия. Содержание азота в полученном полимере сильно отличается от рассчитанного.

N-Сульфонил-ПЭИ был получен как реакцией ПЭИ с сульфохлоридами<sup>79</sup>, так и непосредственной полимеризацией<sup>80, 81</sup> N-сульфонилэтилениминов (метилсульфоэтиленимида, бензол-, *p*-толуол-, α-нафтилсульфоэтиленимидов и др.).

Жидкие или низкоплавкие твердые N-сульфоэтиленимины получают реакцией сульфонилхлоридов с этиленимином по уравнению<sup>82</sup>:



Для предотвращения полимеризации исходного этиленимина образующимся  $\text{HCl}$  реакцию проводят в присутствии щелочи. Полученные таким образом, мономерные N-сульфонилэтиленимины легко полимеризуются при нагревании или действии щелочи с образованием линейного полимера:



Наиболее эффективными катализаторами полимеризации являются органические основания, в том числе этиленимин. Кислоты (например арилсульфоновые и уксусная) ингибируют полимеризацию.

Полимерные сульфонилэтиленимины — высокоплавкие, химически стойкие, твердые вещества, нерастворимые в обычных органических растворителях и весьма стабильные к гидролизу (щелочами и кислотами). Их физические свойства можно модифицировать проведением полимеризации в присутствии щелочных катализаторов. Степень полимеризации можно в известной степени контролировать, изменяя температуру и продолжительность полимеризации.

N-Сульфонилэтиленимины легко полимеризуются на носителях — тканях, бумаге и т. д.

Метилирование ПЭИ осуществляли<sup>83</sup> действием диметилсульфата на водный раствор ПЭИ, с последующей нейтрализацией содой. Полученный продукт исчерпывающего метилирования — хорошо растворимый в воде полимер; его используют для обработки целлюлозного волокна перед крашением субстантивными красителями.

Реакция ПЭИ с целлюлозой<sup>84, 85</sup> исследована в большом числе специальных работ, посвященных его промышленному использованию; обзор этих работ сделал Масида<sup>86</sup>.

### Сополимеры этиленимина

*Сополимеры с CO и CS<sub>2</sub>.* Твердые каучукоподобные продукты были получены сополимеризацией этиленимина с окисью углерода<sup>87</sup> и сероуглеродом<sup>88, 89</sup>. Реакцию с окисью углерода проводили при повышенных температуре (150°) и давлении CO (~2000 атм). Элементарный состав полученного продукта с т. пл. 211° соответствует формуле  $[-(C_2H_5N)_2CO-]_n$ .

*Сополимеры с циклическими окисями.* Сополимеры этиленимина с окисями этилена и пропилена, в зависимости от соотношения компонентов, могут быть получены в виде вязких масел различной консистенции<sup>90</sup>. Продукты подробнее не исследовались; они использовались для обработки текстиля. В патенте<sup>91</sup> предложено использовать в качестве ионообменных мембран сополимеры этиленимина с эпихлоргидрином, полученные нагреванием компонентов (соотношение 12:1) без катализатора.

Сополимеризация этиленимина с окисями в присутствии различных льюисовских кислот подробно изучена Овербергером и сотрудниками<sup>92</sup>. Ими показано, что даже наиболее активный из рассмотренных катализаторов (эфират BF<sub>3</sub>) дает продукт, который не является истинным сополимером, а представляет собой полиаминную основную цепь, β-гидроксипропаркированную эпоксидами. Действительно, реакцией с 1-этилэтиленимином, который не может образовывать боковых цепей с окисями, получен сополимер, содержащий 86 мол. % этилениминных остатков, а эпоксидные остатки только в качестве концевых группировок (в результате реакции обрыва цепей). По-видимому, комплексообразование катализатора с основными полимерными и мономерными имидами делает его неспособным катализировать рост эпоксидных цепей.

*Сополимеры с диизоцианатами и изотиоцианатами.* Большое число синтетических смол от вязких масел до твердых продуктов получено<sup>93–99</sup> конденсацией (нагреванием или действием кислот, щелочей и т. п.) этиленимина с алифатическими или ароматическими диизоцианатами и тиоизоцианатами, например, с толуилен-2,4-диизоцианатом.

*Сополимеры этиленимина с α, β-непредельными кислотами, альдегидами, кетонами и акрилонитрилом,* описанные в патентной литературе<sup>77, 98, 100–101</sup>, вероятно, являются полимерами замещенных при азоте

этилениминов, полученных присоединением этиленимины к винильным компонентам.

*Сополимеры с N-сульфонилэтиленимином.* Было показано<sup>81</sup>, что сополимеризация смесей сульфэтиленимины с этиленимином протекает спонтанно, и полимер состоит из обоих компонентов. Свойства полученных сополимеров отличны от свойств ПЭИ и сульфонил-ПЭИ. Они зависят от соотношения компонентов. При малых количествах этиленимины получают смолы, нерастворимые в воде и кислотах. Сополимеры, содержащие не менее 5 молей этиленимины на 1 моль N-сульфэтиленимины растворяются в кислотах, щелочах и органических растворителях. В зависимости от содержания компонентов агрегатное состояние этих сополимеров изменяется от вязких масел до твердых смол.

\* \* \*

Возрастающий интерес к химии ПЭИ связан не только с развивающимися областями его технического применения. Самостоятельный интерес к этой области химии высокомолекулярных соединений связан, с одной стороны, с особым характером реакционной способности функциональных групп в цепи полимерной молекулы; с другой — с вопросом об особенностях полифункциональных полимеров.

Система ПЭИ — простейшего гетероцепного полимера и полиоснования представляет наибольшие удобства для исследования в этом направлении. Эта система образуется заменой трети углеродных атомов в полиэтилене атомами азота. Сохраняя при этом ряд свойств полиэтилена (в том числе, термостойкость), она приобретает вместе с тем высокую реакционную способность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Grimshaw, *Plastics Inst (London) Trans.*, **20**, 9 (1952).
2. Anonym, *Federal Register*, **28**, 348 (1963).
3. C. Freudenberg, *Пат. ФРГ* 1128832; *C. A.*, **57**, 2459 (1962).
4. B. G. Wilkes, W. A. Denison, *Ам. пат.* 2, 381020; *C. A.*, **40**, 2649 (8) (1946).
5. W. Wigman, Mededeel Vezelinst, T. N. O., N 83, 40 (1947).
6. S. Machida, H. Tanaka, Yuki Gosei Kagaku Kio-Kai Shi, **20**, 70 (1961); *C. A.*, **56**, 6204c (1962).
7. G. Manescke, K. H. Heller, *Пат. ФРГ* 1160183; *C. A.*, **60**, 9440a (1964).
8. VEB Farbenfabrik Wolfen, Франц. пат. 1312060; *C. A.*, **58**, 11545 i (1963).
9. G. Manescke, K. H. Heller, *Makromol. Chem.*, **59**, 106 (1963).
10. T. J. West, J. L. Dewey, *Ам. пат.* 3042641; *C. A.*, **57**, 8289 (1962).
11. C. J. Barr, *Ам. пат.* 2960393; *C. A.*, **55**, 4964 (1961).
12. W. Kern, E. Brenneisen, *J. prakt. Chem.*, **159**, 193 (1941).
13. H. Bestian, в книге «Methoden der organischen Chemie», Houben-Weyl, XI/2, 1957.
14. А. А. Щетинин, И. Н. Гончичева, Ю. С. Шабаров, Р. Я. Левина, *Высокомогл. соед.*, **4**, 499 (1962).
15. П. А. Гембицкий, Р. Я. Левина, *Вестн. МГУ, сер. хим.*, **1962**, № 6, 3.
16. W. G. Barb, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2564.
17. K. Hamman, *Angew. Chem.*, **63**, 231 (1951).
18. G. D. Jones, A. Langsjoen, M. C. Neumann, J. Zomlefer, *J. Org. Chem.*, **9**, 125 (1944).
19. A. Ladenburg, I. Abel, *Ber.*, **21**, 758 (1888).
20. H. Ulrich, W. Harz, *Ам. пат.* 2182306; *C. A.*, **34**, 2186 (5) (1940).
21. H. Wilfinger, *Angew. Chem.*, **62**, 405 (1950).
22. P. Esselmann, J. Dusing, *Ам. пат.* 745.472; *C. A.*, **40**, 2035 (2) (1946).
23. H. Pigott, F. Statham, *Ам. пат.* 2163807; *C. A.*, **33**, 8037 (4) (1939).
24. E. Leibnitz, H. Konnecke, G. Gawalek, *J. prakt. Chem.*, **6**, 289 (1958).
25. A. Seher, *Ann.*, **575**, 153 (1952).
26. F. Wolf, M. Ehrlich, D. Warnecke, *Англ. пат.* 897746; *C. A.*, **57**, 11397 (1962).

27. L. Clapp, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2584 (1951).
28. H. P. Wohnsiedler, E. I. Крора, Ам. пат. 2784166; C. A., **51**, 9176b (1957).
29. I. G. Farbenind. A.-G. Англ. пат. 461354; C. A., **31**, 4676 (9) (1937).
30. H. Stanger, W. Sanne, Бельг. пат. 622590; C. A., **59**, 8940 (1963).
31. H. Ulrich, Ам. пат. 2272489; C. A., **36**, 3593 (2) (1942).
32. W. Kern, E. Brenneisen, J. prakt. Chem., **159**, 195 (1941).
33. J. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4689 (1959).
34. G. Salomon, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **68**, 903 (1949).
35. S. Perry, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2599 (1940).
36. H. Bestian, Ann., **566**, 228, 243 (1950).
37. A. Wilson, Ам. пат. 2553696; C. A., **45**, 7821b (1951).
38. T. Muroi, S. Morimoto, S. Onishi, A. Yamauchi, Sen-i Gakkaishi, **15**, 833 (1959).
39. H. Freundlich, W. Neumann, Ztschr. physik. Chem., **87A**, 73 (1914).
40. F. Williams, J. Chem. Soc., **1940**, 775.
41. W. G. Barb, Там же, **1955**, 2577.
42. G. D. Jones, J. Org. Chem., **9**, 484 (1944).
43. E. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1935**, 236.
44. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1877 (1936); **61**, 3339 (1939).
45. D. Pepper, Quart. Rev., **8**, 88 (1954).
46. O. Sundén, Швед. пат. 148559; C. A., **50**, 2679 (1956).
47. M. Crowther, W. R. Nummi, Ам. бюс. 2806839; C. A., **52**, 3405 (1958).
48. J. I. Jones, Chem & Ind., **1956**, 1454.
49. J. P. Donely, D. Pflamm, Ind. Eng. Chem., **30**, 778 (1938).
50. H. Smyth, C. P. Carpenter, J. Ind. Hyg. Toxicol., **30**, 2, 63 (1948).
51. C. P. Carpenter, H. Smyth, Там же, **31**, 343 (1949).
52. R. Oda, M. Miyanoki, M. Okano, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1309 (1962).
53. R. Oda, M. Miyanoki, M. Okano, Там же, **35**, 1910 (1962).
54. R. Oda, M. Miyanoki, M. Okano, Там же, **35**, 1915 (1962).
55. S. Sonnerskog, Acta Chem. Scand., **10**, 467 (1956); C. A., **51**, 3180h (1957).
56. W. M. Hatschinson, A. R. Collet, C. L. Lazzell, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1966 (1945).
57. W. Eichenberger, Kunststoffe-Plastics, **7**, 5, 148 (1960); C. A., **54**, 23413b (1960).
58. S. Gabriel, R. Stelzner, Ber., **28**, 2929 (1895).
59. E. Schepheard, J. Kitchener, J. Chem. Soc., **1956**, 2448.
60. H. Van der Voort, M. Krukziener, Голл. пат. 101069; C. A., **59**, 3704c (1963).
61. S. Lapanje, J. Haebig, H. Ted Davis, S. Rice, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1590 (1961).
62. Dow Chemical Co., Chem. Engng., **70**, 96 (1963).
63. E. J. Mills, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1177 (1940).
64. L. Pingree, Am. Dyestuff Repr., **35**, 124 (1946).
65. G. Berchet, Ам. пат. 2212146; C. A., **35**, 463 (1) (1941).
66. H. Konneke, M. Heise, J. prakt. Chem., **9**, 232 (1959).
67. H. Thiele, K. Gronan, Makromol. Chem., **59**, 207 (1963).
68. H. Thiele, L. Langmack, Ztschr. physik. Chem., **207**, 118 (1957).
69. H. P. Gregor, D. H. Gold, Там же, **15**, 93 (1958).
70. A. Katchalsky, W. Kuhn, O. Kunzle, J. Polymer Sci., **5**, 283 (1950).
71. A. Katchalsky, S. Lifson, Там же, **11**, 409 (1953).
72. J. Shepherd, J. A. Kitchener, J. Chem. Soc., **1957**, 86.
73. G. Manecke, K. Bonhoeffer, Ztschr. Elektrochem., **55**, 475 (1956).
74. S. Nonogaki, S. Makishima, J. Yoneda, J. Phys. Chem., **62**, 601 (1958).
75. P. Kovacic, R. W. Hein, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1187 (1959).
76. G. Pieper, O. Bayer, H. Kleine, H. Weese, W. Wirth, Пат. ФРГ 1020789 (1960).
77. H. Bestian, Ам. пат. 2626931; C. A., **47**, 5722e (1953).
78. R. F. Evans, J. I. Jones, J. Chem. Soc., **1963**, 4017; C. A., **54**, 11393a (1960).
79. I. G. Farbenind. A.-G. Бельг. пат. 449535; C. A., **42**, 208a (1948).
80. J. Nelles, Герм. пат. 729208; C. A., **38**, 376 (4) (1944).
81. G. Berchet, Ам. пат. 2269997; C. A., **36**, 3297 (7) (1942).
82. I. G. Farbenind. A.-G. Бельг. пат. 449535; C. A., **42**, 208a (1948).
83. W. Zerweck, E. Honold, Пат. ФРГ 958379; C. A., **53**, 6639 (1959).
84. T. Gardner, J. Polymer Sci., **1**, 289 (1946).
85. G. Wimmann, K. Randerath, Experientia, **19**, 49 (1963).
86. S. Mashida, Kagaku No Ryoiki, **16**, 865 (1962).
87. A. J. Shipman, Англ. пат. 911486; C. A., **58**, 4712 (1963).

88. I. G. Farbenind. A.-G., Англ. пат. 491565; С., **1939**, I, 803.
89. Франц. пат. 831554; С. А., **33**, 1967 (2) (1939).
90. I. G. Farbenind. A.-G., Англ. пат. 496052; С., **1939**, I, 2503.
91. M. Sekino, A. Nishihara, Y. Mineki, Япон. пат. 3293 (1957); С. А., **52**, 5702 (1958).
92. C. G. Overberger, M. Tobkes, J. Polymer. Sci., Pt A, **2**(5), 2481 (1964).
93. G. W. Johnson, Англ. пат. 509334; С. А., **34**, 3848 (7) (1940).
94. I. G. Farbenind. A.-G. Франц. пат. 840709; С. А., **33**, 9009 (2) (1939).
95. I. G. Farbenind. A.-G., Бельг. пат. 445945; С., **1944**, I, 122.
96. P. Esselman, J. Dusing, Герм. пат. 738667; С. А., **38**, 4344 (1) (1944).
97. Farbenfabriken Bayer A.-G. Франц. пат. 1093362; С., **1958**, 800.
98. J. Furukawa, S. Yamashita, H. Okamoto, Япон. пат. 4692; (1963); С. А., **59**, 6540a (1963).
99. H. Bestian, Ам. пат. 2265416; С. А., **36**, 2054 (3) (1942).
100. F. Wolf, M. Morgner, Пат. ГДР 12316; С. А., **53**, 3544a (1959).
101. E. M. Geiser, Ам. пат. 3068209; С. А., **58**, 5895a (1963).

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР