

Синтез и сополимеризация азидометилзамещенных оксетанов: морфология статистических блок-сополимеров

Тимур И. Мухаметшин^{1*}, Алексей И. Петров¹, Нина В. Кузнецова¹, Владимир А. Петров¹, Наталья В. Аверьянова¹, Ильгиз Х. Гараев¹, Анатолий В. Косточко¹, Айдар Т. Губайдуллин², Дмитрий Б. Виноградов³, Павел В. Булатов³

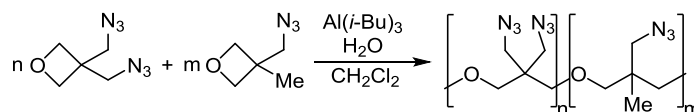
¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань 420015, Россия; e-mail: timkstu@gmail.com

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, ул. Академика Арбузова, 8, Казань 420088, Россия; e-mail: aidar@iopc.ru

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: ermakov@ioc.ac.ru

Поступило 7.02.2017

Принято после доработки 28.03.2017



3,3-Бис(азидометил)оксетан и 3-азидометил-3-метилоксетан получены бромированием пентаэритрита и метриола смесью бромоводородной, уксусной и серной кислот с последующей циклизацией в присутствии межфазного катализатора ТБАБ с образованием оксетанового цикла и замещением атомов брома азид-ионом. Сополимеризация 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана проведена в присутствии каталитической системы триизобутилалюминий–вода. Методами малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифрактометрии определена аморфно-кристаллическая и доменная структуры синтезированных сополимеров. Представлены данные о конформационных и релаксационных переходах в статистических сополимерах.

Ключевые слова: 3-азидометил-3-метилоксетан, 3,3-бис(азидометил)оксетан, триалкилалюминий, аморфно-кристаллическая структура, доменная структура, катионная полимеризация с раскрытием цикла.

Перспективным направлением химии энергоёмких полимеров является использование азидометильных производных оксетана для синтеза сополимеров. В ряду таких полимеров наибольшее внимание уделяется сополимерам 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО), обладающим выгодным сочетанием высоких термодинамических, термомеханических и деформационно-прочностных свойств.^{1–9} Присутствие эфирных групп в полимерной цепи придает макромолекулам высокую гибкость, а полярность кислорода эфирной группы обеспечивает сильные внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Впервые синтез полимеров из четырехчленных циклических эфиров был описан Фартигом в 1955 г.¹⁰ Впоследствии Роузом был исследован механизм полимеризации 3,3-бис(хлорметил)оксетана в присутствии катализатора – газообразного трехфтористого бора.¹¹ Основные закономерности полимеризации оксетанов в присутствии трехфтористого бора и его эфиров представлены в материалах симпозиумов^{12,13} и ряде монографий,^{14–18} где показано, что проведение про-

цесса в условиях низких температур способствует образованию высокомолекулярных продуктов реакции.¹⁵ Доказано, что полимеризация оксетанов протекает по катионному механизму.^{19–42}

Как сообщалось ранее,⁹ получение полимерных оксетанов с азидометильными группами может реализоваться нуклеофильным замещением атома хлора на азидные группы в соответствующих хлорпроизводных, катионной сополимеризацией азидометилзамещенных мономеров, а также путем синтеза уретановых блок-сополимеров на основе олигомеров азидометилзамещенных оксетанов. Первое направление является более предпочтительным, поскольку ведет к получению полимеров с более высокой степенью чистоты. Однако недостатком большинства используемых катализаторов ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$) является низкая молекулярная масса получаемых полимеров и сополимеров.³

Полимеризация оксетанов, катализируемая алкильными производными алюминия, была предметом исследований Кумбара и Хатано.²² Описаны методы

Схема 1

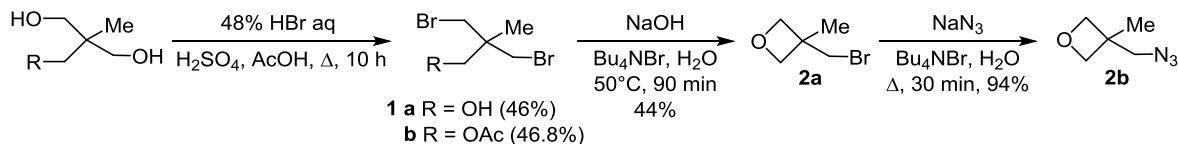
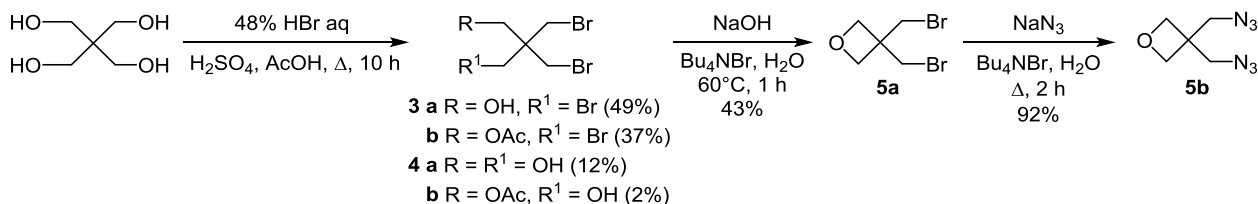


Схема 2



повышения эффективности каталитических систем на основе AlR₃.^{23–25} Рассмотрены особенности катионной полимеризации оксетанов в присутствии этих катализаторов.^{26–32} Преимуществом этой каталитической системы является высокая молекулярная масса получаемых полимеров и сополимеров. Однако полимеризация оксетанов с азидометильными группами может осложняться побочными химическими реакциями высокоактивного триалкилалюминия с азидными группами.

Целью настоящего исследования является разработка эффективного синтеза БАМО и АММО и изучение их сополимеризации в присутствии каталитической системы на основе триизобутилалюминия (ТИБА). Известно,⁴³ что АММО (**2b**) может быть синтезирован из 3-бромметил-3-метилоксетана (**2a**), получаемого бромированием метриола смесью уксусной и серной кислот с бромидом натрия с последующей циклизацией образующегося на первом этапе бромпроизводного метриола щелочью в присутствии межфазного катализатора. В качестве катализатора использовался бромид тетрабутиламония (ТБАБ). Нами показано, что бромид натрия может быть заменен на бромоводородную кислоту (схема 1). При этом время бромирования сокращается в 12 раз, снижается расход уксусной кислоты. Нами также обнаружено, что стадию циклизации можно проводить в воде без органического растворителя. Это позволило повысить температуру реакции и уменьшить время ее проведения в несколько раз. Проведение азидирования оксетана в воде в условиях межфазного катализа (ТБАБ) позволило сократить время реакции в 20 раз по сравнению с известной методикой.⁴⁴ Общая схема синтеза АММО (**2b**) представлена на схеме 1.

Следует отметить, что на первой стадии образуется смесь 3-бром-2-(бромметил)-2-метилпропан-1-ола (**1a**) (49.0 моль. %, 46.0 масс. %) и 3-бром-2-(бромметил)-2-метилпропилацетата (**1b**) (42.6 моль. %, 46.8 масс. %). При обработке щелочью оба продукта превращаются в оксетан **2a** (схема 3), то есть их разделение не требуется. Суммарный выход 77% (в патенте⁴³ 92%).

Бромирование пентаэритрита проводили в аналогичных условиях, увеличив количество бромирующего

агента пропорционально количеству гидроксигрупп. Общая схема получения 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) (**5b**) представлена на схеме 2. По сравнению с литературными данными,^{45,46} время реакции было снижено в 2.5 раза при сопоставимом выходе.

Циклизация смеси бромпроизводных пентаэритрита **3** и **4** проводилась нами в водно-щелочной среде при 60 °С в условиях межфазного катализа с ТБАБ. Это позволило уменьшить время реакции в 36 раз, но выход был в 1.5 раза меньше по сравнению с выходом по известному из литературы методу.⁴⁴ Азидирование 3,3-бис(бромметил)оксетана (**5a**) проводили при кипячении с водным раствором азидата натрия с межфазным катализатором ТБАБ без органического растворителя, что позволило уменьшить время проведения реакции в 12 раз при том же выходе, что и в патенте.⁴⁴

На стадии бромирования образуется смесь 3-бром-2,2-бис(бромметил)пропан-1-ола (**3a**) (50.3 моль. %, 48.9 масс. %), [3-бром-2,2-бис(бромметил)пропил]ацетата (**3b**) (33.7 моль. %, 37.0 масс. %), [3-бром-2-(бромметил)-2-(гидроксиметил)пропил]ацетата (**4a**) (13.0 моль. %, 11.8 масс. %) и 2,2-бис(бромметил)-1,3-пропандиола (**4b**) (3.0 моль. %, 2.3 масс. %). Все эти полупродукты пригодны для последующей циклизации, приводящей к оксетану **5a**. Суммарный выход соединения **5b** в расчете на пентаэритрит – 27.6%.

Сополимеризацию мономеров БАМО (**5b**) и АММО (**2b**) проводили в CH₂Cl₂ (схема 3). Их содержание представлено в табл. 1. В качестве катализатора использовали каталитический комплекс триизобутилалюминий–вода.

Установлено, что максимальная активность подобных каталитических систем наблюдается при мольном соотношении триалкилалюминий–вода, равным 1.0:(0.8–0.9).⁹ Концентрация ТИБА в реакционной смеси составляет 0.2 моль/л, воды – 0.18 моль/л. В системе при полимеризации четырехчленных циклических эфиров с азидометильными группами в присутствии триалкилалюминия и воды истинным катализатором служат продукты взаимодействия алюминийалкилов с водой, которые состоят из смеси алюмоксанов (рис. 1).

Таким образом, вода превращает триалкилалюминий в модифицированную кислоту Льюиса и только

Схема 3

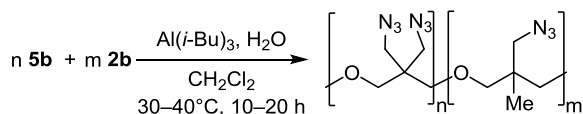


Таблица 1. Условия синтеза сополимеров АММО–БАМО

| Сополимер | Соотношение мономеров | | | | Вода, г | CH ₂ Cl ₂ , мл (г) |
|-----------|-----------------------|---------|-----------|---------|---------|--|
| | АММО (2b) | | БАМО (5b) | | | |
| | масс. % | моль. % | масс. % | моль. % | | |
| САМБ-7.75 | 7.75 | 10 | 92.25 | 90 | 0.14 | 6.8 (0.20) |
| САМБ-15.9 | 15.9 | 20 | 84.1 | 80 | 0.14 | 6.8 (0.20) |
| САМБ-20 | 20.0 | 24.84 | 80.0 | 75.16 | 0.18 | 8.25 (0.16) |
| САМБ-25 | 25.0 | 30.54 | 75.0 | 69.41 | 0.28 | 10.0 (0.13) |
| САМБ-30 | 30.0 | 36.17 | 70.0 | 63.83 | 0.19 | 10.0 (0.13) |
| САМБ-40 | 40.0 | 46.85 | 60.0 | 53.15 | 0.19 | 10.0 (0.13) |

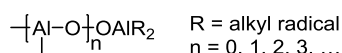


Рисунок 1. Структура катализатора, полученного из ТИБА и воды.

некоторое количество воды является сокатализатором, участвуя в превращении модифицированной кислоты Льюиса в кислоту Бренстеда. Поскольку проведение реакции в растворителях с высокой температурой кипения ведет к неконтролируемому росту температуры в реакционной зоне,^{27–30} то при использовании CH₂Cl₂ реакция гладко протекает в температурном диапазоне 20–40 °С до высоких степеней превращения, при этом отпадает необходимость применения низкотемпературных хладагентов, упрощается контроль необходимого температурного режима, что позволяет снизить опасность перегрева при сополимеризации гетероциклических мономеров БАМО (5b) и АММО (2b) на стадиях иницирования и роста цепи. Таким образом в случае подъема температуры до температуры кипения CH₂Cl₂ обеспечивается отвод выделяющегося в результате реакции тепла.

Судя по характеристической вязкости (1.50–0.37 дл/г при 20 °С в циклогексаноне) каталитическая система ТИБА–вода позволяет получать сополимеры АММО–БАМО (60–90 масс. % БАМО) с высокой молекулярной массой и высоким выходом – 13.2–18.7 г (82.1–93.5%). Вследствие этого полученные сополимеры хорошо растворяются лишь в циклогексаноне при 105–110 °С.⁹ По своим свойствам они являются термоэластопластами и могут перерабатываться в композиции в виде расплава, поскольку сополимеры, согласно результатам ДСК, характеризуются относительно низкой температурой размягчения (54.1–78.9 °С).

Анализ молекулярной структуры сополимеров АММО–БАМО проведен с использованием ИК фурье-спектроскопии. На рис. 2 приведены полученные спектры сополимеров в области частот 4000–400 см⁻¹.

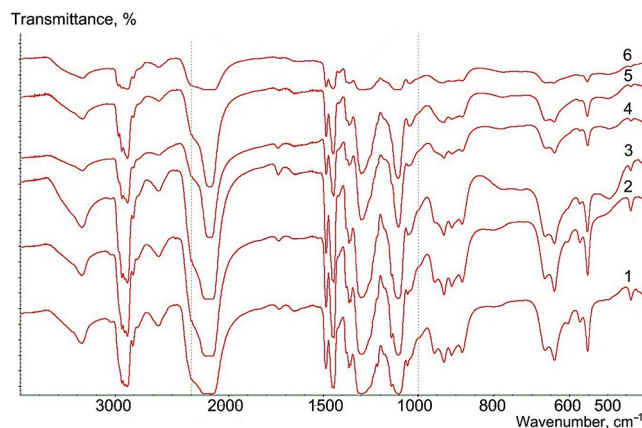


Рисунок 2. ИК фурье-спектры сополимеров АММО–БАМО: 1 – САМБ-7.75, 2 – САМБ-15.9, 3 – САМБ-20, 4 – САМБ-25, 5 – САМБ-30, 6 – САМБ-40.

Оксетаны характеризуются интенсивными полосами поглощения в области 930–990 см⁻¹, которые присутствуют в ИК спектрах исходных мономеров. В сополимерах указанные полосы практически исчезают, что обусловлено раскрытием триметиленоксидного цикла, и появляются новые при 1150–1060 см⁻¹, проявляющиеся в симметричном колебании простой эфирной связи С–О–С.^{47–49} Валентные колебания азидной группы проявляются при 2100 (ν_{as}), 1290 см⁻¹ (ν_s), а неплоские колебания N₃ группы можно идентифицировать в области частот 520–580 см⁻¹. Полосы при 2900 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям групп CH₂. Деформационным колебаниям групп CH₂ соответствует дублет в области 1460–1500 см⁻¹.^{48,49}

Экспериментальная проверка показала правоту предположения о возможности применения каталитических систем на основе триалкилалюминия для полимеризации азидометилзамещенных оксетанов, а отсутствие изменений полос поглощения на ИК фурье-спектрах указывает на то, что взаимодействия между азидными группами мономеров и триалкилалюминием не происходит, поскольку истинными катализаторами реакции являются смеси алюмоксанов. Аморфно-кристаллическая структура, как известно, определяет ряд механических и физических свойств сополимеров, а также от нее зависит подбор оптимальных технологических условий переработки полимеров.⁵⁰ В этой связи был проведен рентгенофазовый анализ структуры полученных сополимеров. На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов поли-БАМО и статистических сополимеров с различным содержанием звеньев АММО (2b) в сополимере.

Важной структурной характеристикой полимеров является рентгеновская степень кристалличности, под которой понимают долю молекул образца полимера, упакованных в правильную трехмерную решетку. Критерием перехода от беспорядка к порядку в расположении молекул является возникновение кристаллических рефлексов, соответствующих отражению рентгеновских лучей от различных плоскостей трехмерной решетки.⁵⁰ Таким образом, как видно из дифракто-

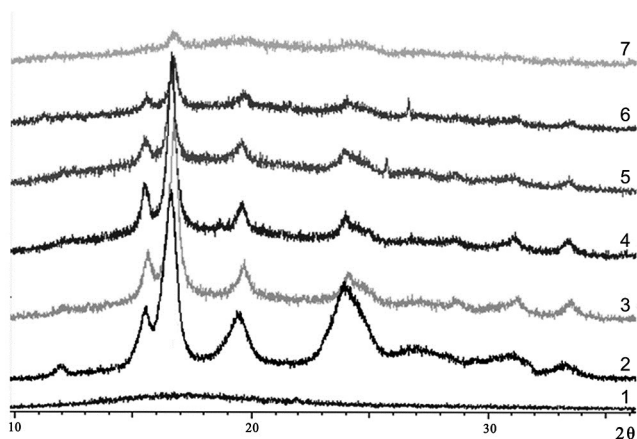


Рисунок 3. Рентгеновские дифрактограммы статистических сополимеров АММО–БАМО: 1 – поли-АММО, 2 – поли-БАМО, 3 – САМБ-15.9, 4 – САМБ-20, 5 – САМБ-25, 6 – САМБ-30, 7 – САМБ-40.

грамм, сополимеры АММО–БАМО обладают аморфно-кристаллической структурой, в отличие от поли-АММО, который не имеет кристаллических пиков на дифрактограмме. Это говорит о том, что образование упорядоченной структуры сополимера происходит за счет введения кристаллизующихся звеньев БАМО (**5b**) при синтезе сополимера. Полученные закономерности изменения степени кристалличности от соотношения звеньев БАМО (**5b**) и АММО (**2b**) в сополимере, представленные в табл. 2, показывают закономерное уменьшение степени кристалличности сополимера при возрастании содержания звеньев АММО (**2b**). Это подтверждают имеющиеся в литературе данные о влиянии аморфных блоков на кристаллическую структуру сополимеров АММО–БАМО.⁵¹

Изучение зависимости деформационно-прочностных свойств сополимеров от содержания в них кристаллической фазы показало, что при насыщении сополимера звеньями АММО (**2b**) происходит увеличение деформации и уменьшение прочности, что является характерным для полимеров этого типа и подтверждается ранее проведенными исследованиями.⁹

Наряду с аморфно-кристаллической структурой сополимеров, важное значение при формировании деформационно-прочностных свойств имеет доменная структура сополимеров АММО–БАМО. Для ее исследования использовался метод малоугловой рентгеновской дифрактометрии. На рис. 4 представ-

Таблица 2. Рассчитанные структурные характеристики сополимеров АММО–БАМО

| Сополимер | Степень кристалличности, % | Размеры кристаллитов, Å | |
|-----------|----------------------------|-------------------------|----------|
| | | минимум | максимум |
| САМБ-15.9 | 40.5 | 90.1 | 187.2 |
| САМБ-20 | 31.6 | 138.6 | 326.9 |
| САМБ-25 | 24.7 | 51.1 | 163.1 |
| САМБ-30 | 19.1 | 105.2 | 294.9 |
| САМБ-40 | 11.6 | 105.2 | 261.5 |
| поли-БАМО | 48.9 | 108.3 | 271.8 |

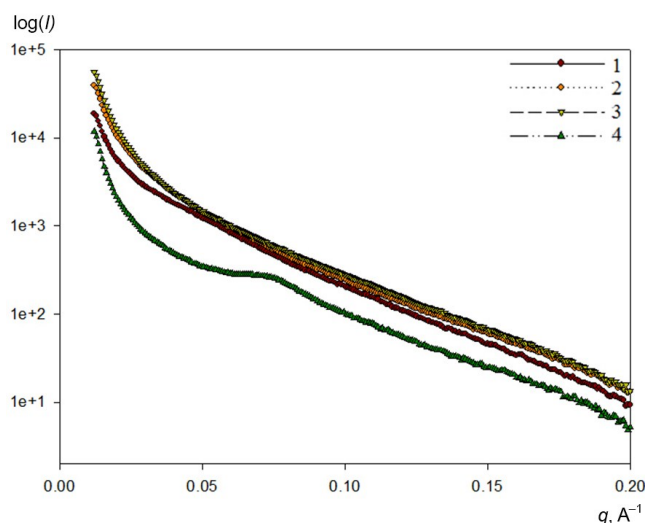


Рисунок 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов: 1 – САМБ-15.9, 2 – САМБ-25, 3 – САМБ-40, 4 – поли-БАМО.

лены дифракционные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов САМБ-15.9, САМБ-25, САМБ-40, поли-БАМО, полученные интегрированием двумерных дифрактограмм после вычета фонового рассеяния в логарифмической шкале.

Наличие достаточно высокой интенсивности рассеяния свидетельствует о гетерогенности образцов поли-БАМО, САМБ-15.9, САМБ-25 и САМБ-40, то есть о наличии в них неоднородностей электронной плотности (частиц), размерные характеристики которых соответствуют зоне информации метода малоуглового рентгеновского рассеяния (1–100 нм).

Для определения формы рассеивающих частиц и радиуса инерции нами проанализированы различного типа зависимости, позволяющие выделить на них линейные участки в их начальных частях. Наиболее подходящей моделью доменов являются монодисперсные сплюснутые частицы, наибольший радиус которых определялся по графику логарифма интенсивности $\log(I)$ от квадрата волнового вектора q^2 (графику Гинье, рис. 5a), а толщины для сплюснутых (пластинчатых) частиц – с помощью графика $\log(q^2I)$ (рис. 5b) от квадрата волнового вектора q^2 . Корреляционный анализ линейных участков МНК позволил определить эффективные радиусы инерции частиц в образцах и толщину пластинчатых частиц, результаты которых представлены в табл. 3.

В случае поли-БАМО, интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния определяется в первую очередь электронным контрастом между аморфными и кристаллическими фазами БАМО (**5b**), электронные плотности которых различаются, как известно,⁵⁰ не очень существенно. Таким образом, имеющееся малоугловое рассеяние в образце поли-БАМО следует связывать с рассеянием на кристаллических доменах, причем наличие перегиба на дифракционной кривой указывает на некоторое скоррелированное расположение этих доменов (рис. 4).

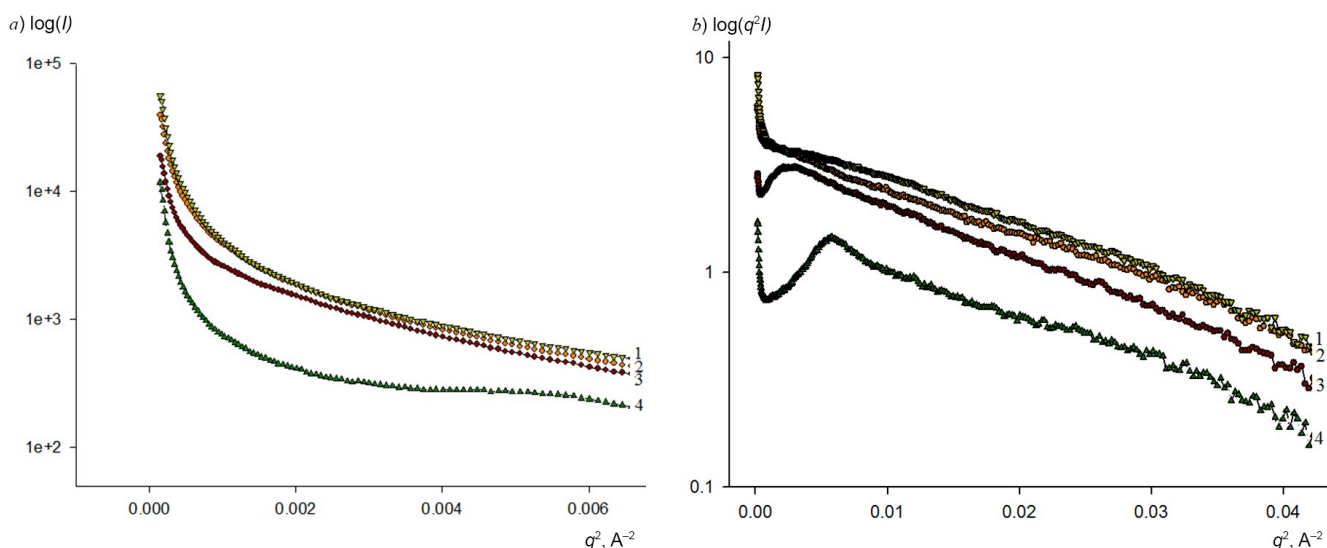


Рисунок 5. Графики зависимости *a) log(I) от q^2 ; b) log(q²I) от q^2* для статистических сополимеров: 1 – САМБ-15.9, 2 – САМБ-25, 3 – САМБ-40, 4 – поли-БАМО.

Таблица 3. Геометрические параметры доменной структуры исследованных полимеров

| Сополимер | Толщина, Å | R_g , Å | $R_{\text{сферы}}$, Å |
|-----------|------------|-----------|------------------------|
| САМБ-40 | 24.56 | 142.20 | 183.6 |
| САМБ-25 | 23.71 | 133.20 | 171.9 |
| САМБ-15.9 | 25.36 | 128.27 | 165.6 |
| поли-БАМО | 23.30 | 153.01 | 197.5 |

При этом следует полагать, что форма и размеры кристаллических доменов далеки от совершенства и характеризуются достаточно высокой полидисперсностью, о чем и свидетельствует размытый характер пика на фоне достаточно сильного диффузного рассеяния. Предполагается, что формирование кристаллических доменов осуществляется параллельной укладкой звеньев сополимера, однако регулярное их расположение и кристаллизация вдоль всей полимерной цепочки достаточно затруднительны, что и приводит к формированию анизотропных уплощенных частиц и образованию ламелярной структуры. Дальнейшая кристаллизация доменов и их рост осуществляется в направлениях, перпендикулярных основной полимерной цепи. Расчетами показано, что при толщине ламелей равной 23 Å в структуре могут уложиться в среднем 6 мономерных единиц. Учитывая, что в индивидуальном поли-БАМО кристаллизуется не более 60% молекул, аморфный компонент является нерегулярной матрицей в данной гетерогенной системе.

Введение в полимерную систему звеньев АММО (**2b**) существенно изменяет морфологию сополимера. В первую очередь это касается разности электронных плотностей двух компонентов, формирующих микрофазную систему. Очевидно, что первичными рассеивающими неоднородностями являются кристаллиты БАМО (**5b**), о чем свидетельствует наличие кристаллического компонента БАМО (**5b**) на дифрактограммах

всех сополимеров (рис. 2). Поэтому при оценке радиуса инерции частиц микрофазы они более корректно описываются также уплощенными анизотропными формами с близкими характеристиками (толщиной), поскольку механизм формирования и кристаллизации этих доменов остается неизменным. Единственным существенным различием является наличие в данном случае гибких некристаллизующихся блоков-спейсеров между блоками БАМО (**5b**), что позволяет, с одной стороны, одной и той же полимерной цепочке участвовать несколько раз в формировании одного кристаллита и, с другой стороны, стерически не препятствует образованию в полимере большого числа точек кристаллизации и доменообразования. Вероятно, эти факторы могут быть причиной уменьшения поперечных размеров ламелярных структур при практической неизменности их толщины. При этом наличие гибких цепочек (и дополнительных некристаллизованных фрагментов БАМО (**5b**)) придает большую свободу кристаллическим доменам, проявляющуюся в отсутствии корреляции в расположении доменов.

По мере возрастания содержания БАМО (**5b**) в ряду исследованных полимеров формирование большего числа кристаллических доменов несколько меньшего размера, по-видимому, оказывается благоприятным фактором формирования дисперсной структуры. Однако, учитывая наблюдающееся уменьшение степени кристалличности полимеров в данном ряду, не следует исключать и возможности формирования доменов не кристаллических, а построенных из неупорядоченных молекулярных фрагментов БАМО (**5b**) или доменов смешанного типа.

Известно, что фоновая большеугловая составляющая малоуглового рентгеновского рассеяния в области самых малых углов, представленной фоном постоянной величины, связана с изотермической сжимаемостью образца и флуктуациями электронной плотности в нем.⁵¹ Сравнение величины этого фона для

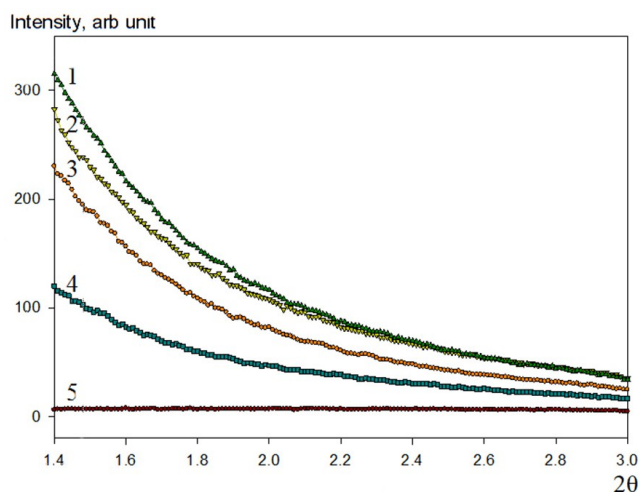


Рисунок 6. Кривая фона малоуглового рентгеновского рассеяния для статистических сополимеров и *поли*-БАМО: 1 – САМБ-40, 2 – САМБ-25, 3 – САМБ-15.9, 4 – *поли*-БАМО, 5 – фон.

исследованных образцов (рис. 6) указывает на ее возрастание для двух первых образцов, по сравнению с *поли*-БАМО, и далее ее стабилизацию. Это говорит о том, что уменьшение содержания БАМО (**5b**) приводит и к меньшей его кристаллизации, и к "растворению" большего числа аморфных звеньев БАМО (**5b**) в аморфной матрице, что и должно приводить к повышению неоднородности ее электронного строения.

Таким образом, исследования надмолекулярной структуры статистических сополимеров АММО–БАМО позволили установить механизм формирования доменов, который осуществляется параллельной укладкой цепей сополимеров, что приводит к формированию анизотропных уплощенных дискообразных доменов и образованию ламеллярной структуры.

Для исследования фазовых переходов, а также структурных характеристик были получены кривые ДСК образцов сополимеров (рис. 7, 8).

Двойные или тройные эндотермические эффекты в области 38–40 и 78–82 °С можно объяснить наличием в сополимерах кристаллических модификаций, построенных из последовательностей звеньев БАМО (**5b**) в определенных *транс*- и *гош*-конформациях, что характерно для *поли*-[3,3-бис(азидометил)оксетана].⁷ При повторном нагревании эндотермический эффект в области 38–40 °С исчезает, но появляется экзотермический эффект в этой области, соответствующий, вероятно, рекристаллизации менее устойчивой *гош*-конформации в более устойчивую *транс*-конформацию, наблюдаемой в виде одного пика на повторных термограммах (рис. 7). Наличие двух и трех пиков плавления на термограммах (рис. 6) может быть связано с реорганизацией метастабильных кристаллов, а также наличием кристаллов нескольких преимущественных размеров. Как было показано ранее с помощью рентгеновской дифракции, образцы САМБ имеют широкий разброс минимальных и максимальных размеров кристаллитов (табл. 2), что объясняет наличие нескольких пиков плавления на термограмме.

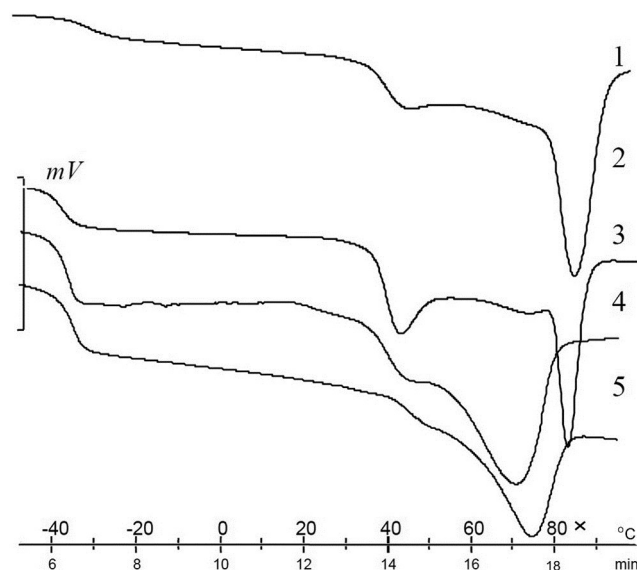


Рисунок 7. Термограммы ДСК сополимеров АММО–БАМО: 1 – САМБ-7.75, 2 – САМБ-15.9, 3 – САМБ-20, 4 – САМБ-30, 5 – САМБ-40.

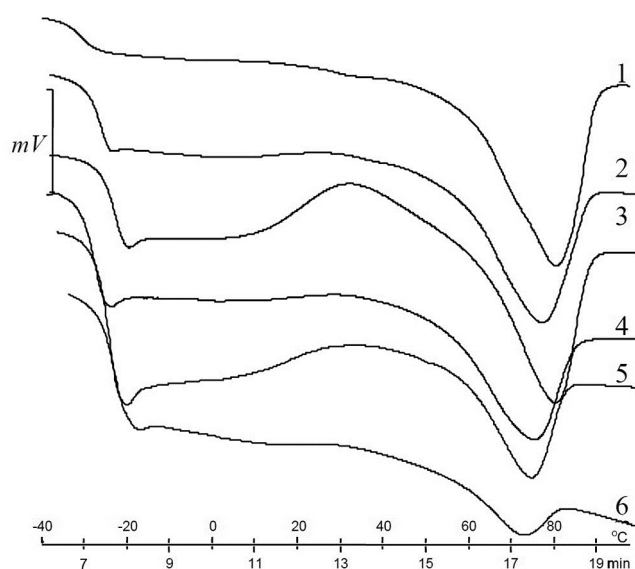


Рисунок 8. Повторные термограммы ДСК сополимеров АММО–БАМО после охлаждения: 1 – САМБ-7.75, 2 – САМБ-15.9, 3 – САМБ-20, 4 – САМБ-25, 5 – САМБ-30, 6 – САМБ-40.

Таблица 4. Термохимические характеристики сополимеров АММО–БАМО*

| Сополимер | $T_{ст.}, ^\circ\text{C}$ | $T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ | $T_{н.и.р.}, ^\circ\text{C}$ |
|-----------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| САМБ-7.75 | -33.8 | 78.8 | 188 |
| САМБ-15.9 | -37.4 | 72.9 | 184 |
| САМБ-20 | -38.0 | 77.9 | 200 |
| САМБ-25 | -38.8 | 67.1 | 189 |
| САМБ-30 | -39.8 | 50.0 | 187 |
| САМБ-40 | -39.4 | 54.1 | 190 |

* $T_{ст.}$ – температура стеклования, $T_{пл.}$ – температура плавления, $T_{н.и.р.}$ – температура начала интенсивного разложения

При меньших температурах происходит плавление и перекристаллизация кристаллитов меньших размеров, с увеличением температуры – плавление больших кристаллитов. При этом структурная реорганизация неравновесных кристаллов с утолщением более тонких ламелей происходит в твердой фазе до плавления, усиливаясь по мере приближении к температуре плавления, что ведет к ее росту.

Таким образом, разработаны эффективные методики синтеза мономеров – 3-азидометил-3-метилоксетана и 3,3-бис(азидометил)оксетана. Показано, что сополимеризация 3-азидометил-3-метилоксетана и 3,3-бис(азидометил)оксетана в присутствии каталитической системы триизобутилалюминий–вода приводит к образованию блок-сополимеров с аморфно-кристаллической структурой. Взаимодействия между азидными группами мономеров и триалкилалюминием не происходит, поскольку истинными катализаторами реакции являются смеси алюмоксанов. С уменьшением содержания 3,3-бис(азидометил)оксетана в сополимерах происходит как уменьшение его кристаллизации, так и "растворение" большего числа аморфных звеньев 3,3-бис(азидометил)оксетана в аморфной матрице, что приводит к повышению неоднородности ее электронного строения. Учитывая полученные закономерности изменения молекулярной и доменной структур сополимеров, становится возможным регулирование комплекса физико-химических свойств с учетом особенностей формирования структуры сополимеров за счет введения асимметричных звеньев 3-азидометил-3-метилоксетана, влияющих на регулярность строения и изменение плотности упаковки их макромолекул.

Экспериментальная часть

Подтверждение структуры сополимеров АММО–БАМО проводят с использованием ИК фурье-спектрометра Nicolet iS10. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance 300 (300 и 75 МГц соответственно), внутренний стандарт – сигналы растворителя (для ядер ^1H в ДМСО- d_6 δ 2.51, для ядер ^{13}C в CDCl_3 – 77.1 м. д.).

Использованные растворители очищены и осушены с использованием известных методик. Элементный анализ выполняен на VarioEL III CHN-анализаторе. Порошковые дифрактограммы статистических сополимеров АММО–БАМО записаны на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec, с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, монохроматизированного изогнутым монохроматором Йохансона. Малоугловые исследования образцов проведены на малоугловом рентгеновском дифрактометре NanoStar фирмы Bruker, оборудованным двумерным координатным детектором HiStar с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, монохроматизированного изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 35 мА, время набора дифрактограмм 5000 с. Для анализа фазовых переходов сополимеров использован прибор

MettlerToledo DSC 823e, скорость нагрева 10 °С/мин в диапазоне 70–250 °С). Соплимеры подвергают предварительному анализу от –70 до 100 °С и аналогично через 24 ч. Характеристическую вязкость определяют по общеизвестной методике⁵² при температуре 20 °С для растворов сополимеров в циклогексаноне.

Определение расчетных значений энтальпии образования проводят согласно литературной методике.⁵³

Использованы коммерческие реагенты: 1,1,1-трис(гидроксиметил)этан (метриол) (97%), пентаэритрит (98%), ТБАБ (99%), бромистоводородная кислота (48%) (Acros Organics); 96% серная кислота (Сигма-Тек, Россия); уксусная кислота, ледяная химически чистая (Компонент-Реактив, Россия); химически чистый гидроксид натрия (95%) (Химмед, Россия), азид натрия (99%) (Merck KGaA). Перед использованием полученные мономеры БАМО (**5b**) и АММО (**2b**) перегоняют в вакууме (0.1 мм. рт. ст.). Катализатор триизобутилалюминий используют в 20% растворе *n*-гексана с содержанием основного вещества 94–96% (PJSC Kazanorgsintez, Россия).

Синтез 3-азидометил-3-метилоксетана (2b). В двухлитровую коническую колбу помещают 300 г (2.5 моль) метриола и 1030 мл (1524 г, 9 моль) 48% бромоводородной кислоты, 140 мл (147.1 г, 2.45 моль) ледяной уксусной кислоты и осторожно при перемешивании приливают 380 мл (697 г, 3.9 моль) серной кислоты. Кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 4 ч. После выдержки реакционную смесь охлаждают до ~15 °С. Далее в делительной воронке отделяют нижний (органический) слой, верхний (водный) слой экстрагируют хлороформом (200 мл и 3 × 100 мл). Экстракты присоединяют к органической фазе, промывают полученный раствор водой (3 × 75 мл), потом 50 мл 15% раствора Na_2CO_3 в воде и водой (2 × 75 мл). Далее упаривают хлороформный раствор и получают 550.4 г смеси продуктов **1a** и **1b** (в соотношении 46.0 и 46.8%) в виде подвижной коричневой жидкости.

3-Бром-2-(бромметил)-2-метилпропан-1-ол (1a). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.01 (3H, с, CH_3); 3.33 (2H, д, *J* = 5.3, CH_2OH); 3.48 (4H, с, CH_2Br); 4.97 (1H, т, *J* = 5.3, OH).

3-Бром-2-(бромметил)-2-метилпропилацетат (1b). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.09 (3H, с, CH_3); 2.04 (3H, с, OC(O)CH_3); 3.55 (4H, с, CH_2Br); 3.99 (2H, с, $\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 19.9; 20.2; 20.8; 38.3; 39.1; 40.6; 66.3; 67.2; 170.6 (для смеси полупродуктов **1a** и **1b**).

В литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, помещают 524.2 г (2 моль) смеси соединений **1a** и **1b** и 8.4 г (26 ммоль) ТБАБ. В реакционную колбу при интенсивном перемешивании добавляют раствор 109.5 г (2.6 моль) NaOH в 190 мл воды. Далее реакционную смесь термостатируют при 50 °С при интенсивном перемешивании в течение 1.5 ч. По завершении выдержки реакционную колбу присоединяют к парогенератору через промежуточную емкость и соединение **2a** перегоняют с паром из реак-

ционной смеси. Получают 174.0 г органической фазы (нижний слой). Согласно спектру ЯМР ^1H , содержание 3-бромметил-3-метилоксетана (**2a**) 84.0%. Перегонка позволяет отделить основную фракцию бесцветной жидкости в количестве 144.7 г с т. кип. 47.5–48 °C / 6 торр (62–64 °C / 10 торр⁵⁴), содержание соединения **2a** 137.47 г (95%), выход на стадии циклизации 43.8%.

3-Бромметил-3-метилоксетан (2a). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (3H, с, CH_3); 3.78 (2H, с, CH_2Br); 4.24 (2H, д, $J = 5.9$) и 4.33 (2H, д, $J = 5.9$, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 22.4; 40.6; 41.3; 80.7.

В коническую колбу объемом 500 мл помещают 91 г (1.4 моль) NaN_3 и 4.5 г (14 ммоль) ТБАБ, добавляют 200 мл воды. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (1000 об/мин) добавляют к этому раствору 173.3 г (1.0 моль) соединения **2a**. Продолжая интенсивное перемешивание, полученную двухфазную реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. Далее охлаждают реакционную колбу на водяной бане до комнатной температуры и, не прекращая интенсивного перемешивания, добавляют в реакционную смесь 1.5 г (35.5 ммоль) твердого NaOH , перемешивание продолжают еще 30 мин. Затем экстрагируют бензолом (3×100 мл). Экстракты объединяют, промывают водой (4×40 мл). Бензольный раствор сушат над прокаленным MgSO_4 . Растворитель упаривают, остаток – 118.82 г, содержание АММО (**2b**) более 98%, выход на стадии азидирования – 118.82 г (93.6%). Общий выход АММО (**2b**) по всем стадиям в расчете на метриол 97.8 г (30.8%).

3-Азидометил-3-метилоксетан (2b). Бесцветная жидкость. Т. кип. 53 °C / 5.5 торр (64–65 °C / 10 торр⁵⁵). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 2098 ($-\text{N}_3$), 997 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в циклических эфирах). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, с, CH_3); 3.59 (2H, с, CH_2N_3); 4.21 (2H, д, $J = 5.8$) и 4.33 (2H, д, $J = 5.8$, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.6 (с, CH_3); 40.1 (с, $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{N}_3$); 58.4 (с, CH_2N_3); 79.9 (с, CH_2O). Найдено, %: С 47.25; Н 7.15; N 33.09. $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 47.23; Н 7.14; N 33.05.

Синтез 3,3-бис(азидометил)оксетана (5b). Метод I. В двухлитровую коническую колбу помещают 136 г (1 моль) пентаэритрита, 680 мл (1006 г, 6 моль) 48% бромоводородной кислоты, 100 мл (105.1 г, 1.75 моль) уксусной кислоты и осторожно при перемешивании приливают 250 мл (459 г, 4.5 моль) серной кислоты. Кипятят полученный раствор в колбе с обратным холодильником в течение 10 ч. После окончания выдержки реакционную смесь охлаждают до 15 °C. Далее в делительной воронке отделяют нижний (органический) слой, верхний (водный) слой экстрагируют хлороформом (3×200 мл). Экстракты присоединяют к органической фазе, промывают полученный раствор водой (3×75 мл). Органическую фазу сушат над 20 г прокаленного K_2CO_3 в течение нескольких часов. Далее упаривают хлороформный раствор и получают 275.4 г (масс. %) коричневой жидкости следующего состава (по спектру

^1H ЯМР): 3-бром-2,2-бис(бромметил)пропан-1-ол (**3a**), [3-бром-2,2-бис(бромметил)пропил]ацетат (**3b**), 2,2-бис(бромметил)-1,3-пропандиол (**4a**), [3-бром-2-(бромметил)-2-(гидроксиметил)пропил]ацетат (**4b**).

3-Бром-2,2-бис(бромметил)пропан-1-ол (3a). Выход 134.7 г (48.9%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.41 (2H, д, $J = 5.0$, CH_2OH); 3.49 (6H, с, CH_2Br); 5.26 (1H, т, $J = 5.0$, OH).

[3-Бром-2,2-бис(бромметил)пропил]ацетат (3b). Выход 101.9 г (37.0%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.06 (3H, с, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$); 3.57 (6H, с, CH_2Br); 4.06 (2H, с, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).

2,2-Бис(бромметил)-1,3-пропандиол (4a). Выход 6.3 г (2.3%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.41 (4H, д, $J = 5.0$, CH_2OH); 3.44 (4H, с, CH_2Br); 4.84 (1H, т, $J = 5.0$, OH).

[3-Бром-2-(бромметил)-2-(гидроксиметил)пропил]ацетат (4b). Выход 32.5 г (11.8%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.03 (3H, с, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$); 3.40 (2H, д, $J = 4.1$, CH_2OH); 3.50 (4H, с, CH_2Br); 3.98 (2H, с, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$); 5.10 (1H, т, $J = 4.6$, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 20.8; 33.5; 34.1; 34.5; 34.8; 42.3; 42.7; 44.2; 44.5; 61.8; 62.3; 63.3; 63.8; 64.0; 179.2; 171.2 (для смеси полупродуктов **3a**, **3b**, **4a** и **4b**).

Выход в расчете на целевые соединения **3a** и **3b** 236.6 г (69.2%).

Метод II. В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, помещают 275.4 г (0.82 моль) продуктов **3a,b** и **4a,b** бромирования пентаэритрита в предыдущей стадии и 4.6 г (14 ммоль) ТБАБ. При интенсивном перемешивании добавляют в реакционную колбу раствор 61 г (1.45 моль) NaOH в 90 мл воды. Далее реакционную смесь при интенсивном перемешивании термостатируют в течение 1 ч при 60 °C. По завершении выдержки реакционную смесь охлаждают, отделяют нижний (органический) слой. Верхний слой экстрагируют хлороформом (3×40 мл). Объединяют органическую фазу и экстракты, полученный раствор промывают водой (4×15 мл). Растворитель удаляют на роторном испарителе и получают остаток – 177.1 г (масс. %). Остаток разделяют фракционной перегонкой и получают основную фракцию массой 91.1 г. Т. кип. 50–51 °C / 0.4 торр (68–69 °C / 0.65 торр⁵⁶), содержание 3,3-бис(бромметил)оксетана (**5a**) 86.5 г (95%), выход на стадии циклизации 86.5 г (43.3%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.93 (4H, с, CH_2Br); 4.34 (4H, с, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 36.97; 45.05; 77.89.

Метод III. В коническую колбу объемом 500 мл помещают раствор 65 г (1 моль) NaN_3 и 3.22 г (10 ммоль) ТБАБ в 120 мл воды. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (1000 об/мин) добавляют к этому раствору 91.1 г (0.355 моль) соединения **5a**. Продолжая интенсивное перемешивание, полученную двухфазную реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. Далее реакционную колбу охлаждают до комнатной температуры, экстрагируют реакционную смесь бензолом (3×100 мл). Объединяют экстракты, полученный раствор промы-

вают водой (4 × 40 мл). Бензольный раствор сушат над прокаленным MgSO₄. Далее растворитель упаривают, остаток – 54.88 г, содержание 3,3-бис(азидометил)оксетана (**5b**) более 98%, выход на стадии азидирования 54.88 г (92.1%).

Общий выход БАМО (**5b**) по всем стадиям в расчете на пентаэритрит – 46.4 г (27.6%). Жидкость светло-желтого цвета. Т. кип. 80–84 °С / 0.4 торр (79–81 °С / 0.4 торр⁵⁷). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2100 (–N₃), 997 (C–O–C в цикл. эфирах). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 3.72 (4H, с, CH₂N₃); 4.32 (4H, с, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 43.42 (с, N₃CH₂CCH₂N₃); 54.15 (с, CH₂N₃); 76.41 (с, CH₂O). Найдено, %: С 35.73; Н 4.82; N 50.04. C₅H₈N₆O. Вычислено, %: С 35.71; Н 4.80; N 49.98.

Синтез сополимеров 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана (САМБ) (общая методика) проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь мономеров (АММО (**2b**) 7.75–40.00 масс. % и БАМО (**5b**) 92.25–60.00 масс. %) переносят в реактор. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде CH₂Cl₂ (6.8–10.0 мл) при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода (молярное соотношение катализатора и воды составляет 1.0:0.8), не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Полимеризацию проводят 10–20 ч при температуре 30–40 °С. По окончании полимер выделяют осаждая 2-PrOH, извлекают из реактора, промывают 5% раствором HCl, а затем многократно водой до нейтральной среды. Сушку сополимера проводят при температуре 50–60 °С до постоянной массы.

Сополимер 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана (САМБ-7.75). Синтез проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь 1.27 г (0.01 моль) мономера АММО (**2b**) и 15.10 г (0.089 моль) мономера БАМО (**5b**) переносят в реактор. Каталитическую систему получают в сосуде Шленка в течении 30 мин при медленной дозировке к смеси приготовленной из 1.98 г (0.01 моль) ТИБА и 0.14 г (0.08 моль) воды в токе аргона и постоянном перемешивании. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде 6.8 мл CH₂Cl₂ при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода, не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Далее продукт выделяют согласно общей методике.

Сополимер представляет собой каучукоподобную массу светло-желтого цвета. Т. разм. 78.8 °С. ΔH_f° 2141.5 кДж/кг. Характеристическая вязкость 1.41 дл/г. Выход 13.45 г (82.1%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2094 (–N₃), 1101 (C–O–C). Найдено, %: С 36.52; Н 4.87; N 50.11. C₁₀H_{8.1}N_{5.7}O (звено). Вычислено, %: С 36.61; Н 4.98; N 48.67.

Сополимер 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана (САМБ-15.9). Синтез проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь 2.54 г (0.02 моль) мономера АММО (**2b**) и 13.45 г (0.08 моль) мономера БАМО (**5b**) переносят в

реактор. Каталитическую систему получают в сосуде Шленка в течении 30 мин при медленной дозировке к смеси приготовленной из 1.98 г (0.01 моль) ТИБА и 0.14 г (0.08 моль) воды в токе аргона и постоянном перемешивании. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде 6.8 мл CH₂Cl₂ при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода, не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Полимеризацию проводят 10–20 ч при 30–40 °С. Далее продукт выделяют согласно общей методике.

Сополимер представляет собой каучукоподобную массу светло-желтого цвета. Т. разм. 72.9 °С. ΔH_f° 1990.9 кДж/кг. Характеристическая вязкость 1.00 дл/г. Выход 13.25 г (82.9%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2098 (–N₃), 1102 (C–O–C). Найдено, %: С 37.41; Н 5.10; N 45.78. C₁₀H_{8.2}N_{5.4}O (звено). Вычислено, %: С 37.54; Н 5.17; N 47.29.

Сополимер 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана (САМБ-20). Синтез проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь 4.00 г (0.032 моль) мономера АММО (**2b**) и 16.00 г (0.095 моль) мономера БАМО (**5b**) переносят в реактор. Каталитическую систему получают в сосуде Шленка в течении 30 мин при медленной дозировке к смеси приготовленной из 2.52 г (0.013 моль) ТИБА и 0.18 г (0.010 моль) воды в токе аргона и постоянном перемешивании. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде 8.25 мл CH₂Cl₂ при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода, не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Полимеризацию проводят 10–20 ч при 30–40 °С. Далее продукт выделяют согласно общей методике.

Сополимер представляет собой каучукоподобную массу светло-желтого цвета. Т. разм. 77.9 °С. ΔH_f° 1988.7 кДж/кг. Характеристическая вязкость 0.79 дл/г. Выход 18.7 г (93.5%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2122 (–N₃), 1102 (C–O–C). Найдено, %: С 37.90; Н 5.05; N 45.37. C₁₀H_{8.24}N_{5.25}O (звено). Вычислено, %: С 38.02; Н 5.26; N 46.59.

Сополимер 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидометил-3-метилоксетана (САМБ-25). Синтез проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь 7.50 г (0.059 моль) мономера АММО (**2b**) и 22.50 г (0.134 моль) мономера БАМО (**5b**) переносят в реактор. Каталитическую систему получают в сосуде Шленка в течении 30 минут, при медленной дозировке к смеси приготовленной из 3.82 г (0.019 моль) ТИБА и 0.28 г (0.015 моль) воды в токе аргона и постоянном перемешивании. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде 10.0 мл CH₂Cl₂ при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода, не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Полимеризацию проводят 10–20 ч при 30–40 °С. Далее продукт выделяют согласно общей методике.

Сополимер представляет собой каучукоподобную массу светло-желтого цвета. Т. разм. 67.1 °С. ΔH_f° 1987.2 кДж/кг.

Характеристическая вязкость 0.64 дл/г. Выход 26.6 г (88.7%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 2103 ($-\text{N}_3$), 1102 (C–O–C). Найдено, %: С 38.40; Н 5.35; N 43.89. $\text{C}_{10}\text{H}_{8.31}\text{N}_{5.08}\text{O}$ (звено). Вычислено, %: С 38.60; Н 5.38; N 45.76.

Сополимер 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидо-метил-3-метилоксетана (САМБ-30). Синтез проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь 6.00 г (0.047 моль) мономера АММО (**2b**) и 14.00 г (0.083 моль) мономера БАМО (**5b**) переносят в реактор. Каталитическую систему получают в сосуде Шленка в течении 30 мин при медленной дозировке к смеси приготовленной из 2.66 г (0.013 моль) ТИБА и 0.19 г (0.011 моль) воды в токе аргона и постоянном перемешивании. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде 10.0 мл CH_2Cl_2 при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода, не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Полимеризацию проводят 10–20 ч при 30–40 °С. Далее продукт выделяют согласно общей методике.

Сополимер представляет собой вязкую массу светло-желтого цвета. Т. разм. 50 °С. ΔH_f° 1953.3 кДж/кг. Характеристическая вязкость 0.50 дл/г. Выход 18 г (90%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 2103 ($-\text{N}_3$), 1104 (C–O–C). Найдено, %: С 39.26; Н 5.40; N 41.21. $\text{C}_{10}\text{H}_{8.36}\text{N}_{4.91}\text{O}$ (звено). Вычислено, %: С 39.17; Н 5.50; N 44.90.

Сополимер 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-азидо-метил-3-метилоксетана (САМБ-40). Синтез проводят в соответствии с модифицированной методикой.⁹ Смесь 8.00 г (0.063 моль) мономера АММО (**2b**) и 12.00 г (0.071 моль) мономера БАМО (**5b**) переносят в реактор. Каталитическую систему получают в сосуде Шленка в течение 30 мин при медленной дозировке к смеси приготовленной из 2.66 г (0.013 моль) ТИБА и 0.19 г (0.011 моль) воды в токе аргона и постоянном перемешивании. В четырехгорлой колбе в токе аргона в среде 10.0 мл CH_2Cl_2 при непрерывном перемешивании к смеси мономеров дозируют каталитическую систему триизобутилалюминий–вода, не допуская подъема температуры выше 40 °С наружным охлаждением колбы. Полимеризацию проводят 10–20 ч при 30–40 °С. Далее продукт выделяют согласно общей методике.

Сополимер представляет собой вязкую массу светло-желтого цвета. Т. разм. 54.1 °С. ΔH_f° 1775.0 кДж/кг. Характеристическая вязкость 0.50 дл/г. Выход 18.2 г (91%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 2107 ($-\text{N}_3$), 1101 (C–O–C). Найдено, %: С 39.72; Н 5.47; N 41.87. $\text{C}_{10}\text{H}_{8.47}\text{N}_{4.6}\text{O}$ (звено). Вычислено, %: С 40.32; Н 5.73; N 43.21.

Список литературы

1. Kawasaki, H.; Anan, T.; Kimura, E.; Oyumi, Y. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, *22*, 87.
2. Petrov, V. A.; Kuznetsova, N. V.; Muhametshin, T. I.; Gubaidullin, A. T. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2014**, *39*, 545.
3. Provatat, A. *Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulations: a Review of Recent Advances*

- DSTO-TR-0966*; DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Commonwealth of Australia, 2000, p. 38.
4. Петров, В. А.; Кузнецова, Н. В.; Плешаков, Д. В. *Вестн. КГТУ* **2011**, *15*, 332.
5. Petrov, V. A.; Kuznetsova, N. V.; Averianova, N. V.; Gubaidullin, A. T.; Mukhametshin, T. I. *J. Struct. Chem.* **2015**, *56*, 324. [*Журн. структур. химии* **2015**, *56*, 339.]
6. Петров, В. А.; Аверьянова, Н. В.; Кузнецова, Н. В.; Косточко, А. В. *Вестн. КГТУ* **2012**, *15*, 10.
7. Петров, В. А.; Мингазова, В. К. *Вестн. КГТУ* **2013**, *16*, 87.
8. Михайлов, Ю. М.; Бадамшина, Э. Р. *Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства*; ГосНИИ "Расчет", Москва, 2008, с. 66.
9. Garaev, I. Kh.; Kostochko, A. V.; Petrov, A. I.; Ibragimov, E. N.; Golubev, A. E. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 1459. [*Рос. хим. журн.* **2014**, *58*, 21.]
10. Farthing, A. C. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3648.
11. Rose, J. V. *J. Chem. Soc.* **1956**, 542.
12. Furukawa, J. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1972**, *A6*, 993.
13. Dreyfuss, M. P. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1973**, *A7*, 1361.
14. Плеш, П. *Катионная полимеризация*; Мир: Москва, 1966, с. 367.
15. Furukawa, J.; Saegusa, T. *Polymerization of Aldehydes and Oxides*; Wiley-Interscience: New York, 1963, p. 125.
16. Бреслер, С. Е.; Ерусалимский, Б. Л. *Физика и химия макромолекул*; Наука: Москва, 1965, с. 387.
17. Ерусалимский, Б. Л. *Ионная полимеризация полярных мономеров*; Наука: Ленинград, 1970, с. 130.
18. Розенберг, Б. А.; Иржак, В. И.; Ениколопан, Н. С. *Межцепной обмен в полимерах*; Химия: Москва, 1975, с. 122.
19. Dreyfuss, M. P. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1975**, *A9*, 729.
20. Penczek, S.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, K. *Cationic Ring-opening Polymerization*; *Adv. Polym. Sci.*; Springer Verlag: Berlin, 1985, vol. 68/69, p. 317.
21. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E. *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009, p. 241.
22. Hatano, M.; Kambara, S. *J. Polym. Sci.* **1959**, *35*, 275.
23. Saegusa, T.; Imai, H.; Hirai, S.; Furukawa, J. *Makromol. Chem.* **1962**, *53*, 203.
24. Кропачев, В. А.; Долгопосок, Б. А.; Геллер, Н. М.; Розиноер, Я. М. *Высокомолекулярное соединение*. **1959**, *1*, 1844.
25. Кропачев, В. А.; Алферова, Л. В.; Долгопосок, Б. А. *Высокомолекулярное соединение*. **1963**, *5*, 994.
26. Penczek, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1919.
27. Penczek, S.; Kubisa, P. In *Cationic Ring-opening Polymerization: Ethers in Comprehensive Polymer Science*; Alen, G., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1989, vol. 3, p. 751.
28. Penczek, S.; Kubisa, P. *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 186.
29. Colclough, R. O.; Wilkinson, K. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1963**, *4*, 311.
30. Kubisa, P.; Brzezinski, J.; Penczek, S. *Makromol. Chem.* **1967**, *100*, 286.
31. Hudy, J. A. US patent 2895924A.
32. Goddu, R. F. US patent 2895922A.
33. Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*; Springer: New York, 1995, p. 177.
34. Inoue, S.; Aida, T. In *Ring Opening Polymerization*, Ivin, K. J.; Saegusa, T., Eds.; Elsevier: New York, 1984, vol. 1, p. 185.
35. Dreyfuss, M. P.; Dreyfuss, P. In *Oxetane Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., Eds.; Wiley: New York, 1987, 2nd ed., vol. 10, p. 653.

36. Penczek, S.; Kubisa, P. In *Cationic Ring-opening Polymerization: Ethers in Comprehensive Polymer Science*; Alen, G., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1989, vol. 3, p. 751.
37. Desai, H. In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press: New York, 1996, vol. 11, p. 8268.
38. Vandenberg, E. J.; Mullis, J. C.; Juvet, R. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 3083.
39. Vandenberg, E. J.; Mullis, J. C.; Juvet, R. S.; Miller, T.; Nieman, R. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 3113.
40. Magnusson, H.; Malmstron, E.; Hult, A. *Macromolecules* **2001**, 34, 5786.
41. Magnusson, H.; Malmstron, E.; Hult, A.; Johansson, M. *Polymer* **2002**, 43, 301.
42. Sikder, A. K.; Reddy S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2013**, 38, 14.
43. Malik A. A.; Manser G. E.; Archibald T. G. US Patent 1995/5650483.
44. Sanderson, A. J.; Edwards, W. WO Patent 2000034350 A2.
45. Chugunov, P. A.; Chinarev, A. A.; Tuzikov, A. B.; Formanovsky, A. A.; Prokhorov, V. V.; Gambaryan, A. S.; Bovin, N. V. *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 62.
46. Tan, W. Q.; Zhao, X. D.; Yu, Z. K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5395.
47. Soga, T.; Kudo, H.; Nishikubo, T.; Sato, S. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **2008**, 40, 832.
48. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy*; Elsevier: Oxford, 2011, p. 74.
49. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A. *Introduction to Spectroscopy*; Brooks Cole: Boston, 2008, p. 50.
50. Липатов, Ю. С.; Шилов, В. В.; Гомза, Ю. П.; Кругляк, Н. Е. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*; Наук. думка: Киев, 1982, с. 3.
51. Свергун, Д. И.; Фейгин, Л. А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*; Наука: Москва, 1986, с. 154.
52. Carraher, C. E., Jr. *Carraher's Polymer Chemistry*; Taylor&Francis: Boca Raton, 2011, 8th ed., p. 55.
53. Шарнин Г. П.; Фаляхов И. Ф. *Химия энергоемких соединений. Книга 2: N-, O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, diaзосоединения*; КНИТУ: Казань, 2011, с. 246.
54. Blaskovich, M. A.; Evindar, G.; Rose, N. G. W.; Wilkinson, S.; Luo, Y.; Lajoie, G. A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3631.
55. Barbieri, U.; Polacco, G.; Paesano, E.; Massimi, R. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2006**, 31, 369.
56. Overberger, C. G.; Okamoto, Y.; Bulacovschi, V. *Macromolecules* **1975**, 8, 31.
57. Wilson, E. R.; Frankel, M. B. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3211.