

Определенная нами растворимость антиоксиданта в ПЭВД оказалась равной 0,031 моль/кг при 70° и 0,034 моль/кг при 80°. Слабая зависимость растворимости от температуры свидетельствует о том, что в условиях измерения растворимости центры сорбции практически полностью заняты антиоксидантом [11, 12], т. е. растворимость практически совпадает с концентрацией этих центров ($[c_s] = 0,035$ моль/кг).

Кривая зависимости коэффициента диффузии антиоксиданта от его концентрации в полимере приведена на рисунке, а. В координатах формулы Фудзиты $\{1 - [D(0)/D(c)]^{1/2} - \lambda c\}$ кривая трансформируется в прямую линию, по наклону которой определено значение $\lambda = 3,08 \cdot 10^2$ кг/моль (рисунок, б).

Согласно работам [11, 12], входящий в формулу (1) коэффициент λ равен обратной величине концентрации центров сорбции ($\lambda = [c_s]^{-1}$), т. е. уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$D(c) = D(0) / \left(1 - \frac{[c]}{[c_s]} \right)^2 \quad (2)$$

По данным рисунка, б, формула (2) удовлетворительно описывает опытную зависимость D от концентрации, а найденная из нее величина $[c_s] = 0,0324$ практически совпадает с оценкой этой величины по растворимости антиоксиданта.

Бильиусский государственный
университет им. В. Каинуса

Поступила в редакцию
19 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Johnson, I. F. Westlake, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1745, 1975.
2. R. G. Hauserman, M. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2533, 1976.
3. M. Johnson, K. G. Hauserman, J. Appl. Polymer Sci., 21, 3457, 1977.
4. I. Y. Moisan, Ann. telecommuns., 34, 53, 1979.
5. A. A. Лукутцов, И. А. Коршунов, И. Ф. Новогоров, Высокомолек. соед., A15, 1660, 1973.
6. T. Iijima, D. J. Chung, J. Appl. Polymer Sci., 17, 663, 1973.
7. H. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, 8, 271, 1953.
8. C. C. Юшкевич, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3(58), 153, 1969.
9. А. А. Жуховичкий, С. Н. Крюков, В. А. Геодакян, В сб. Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, 1955, стр. 102.
10. Т. А. Богаевская, Т. В. Гаговская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1957, 1968.
11. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.
12. Н. М. Ливанова, А. М. Марьян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б18, 411, 1976.

УДК 541.64:547.415

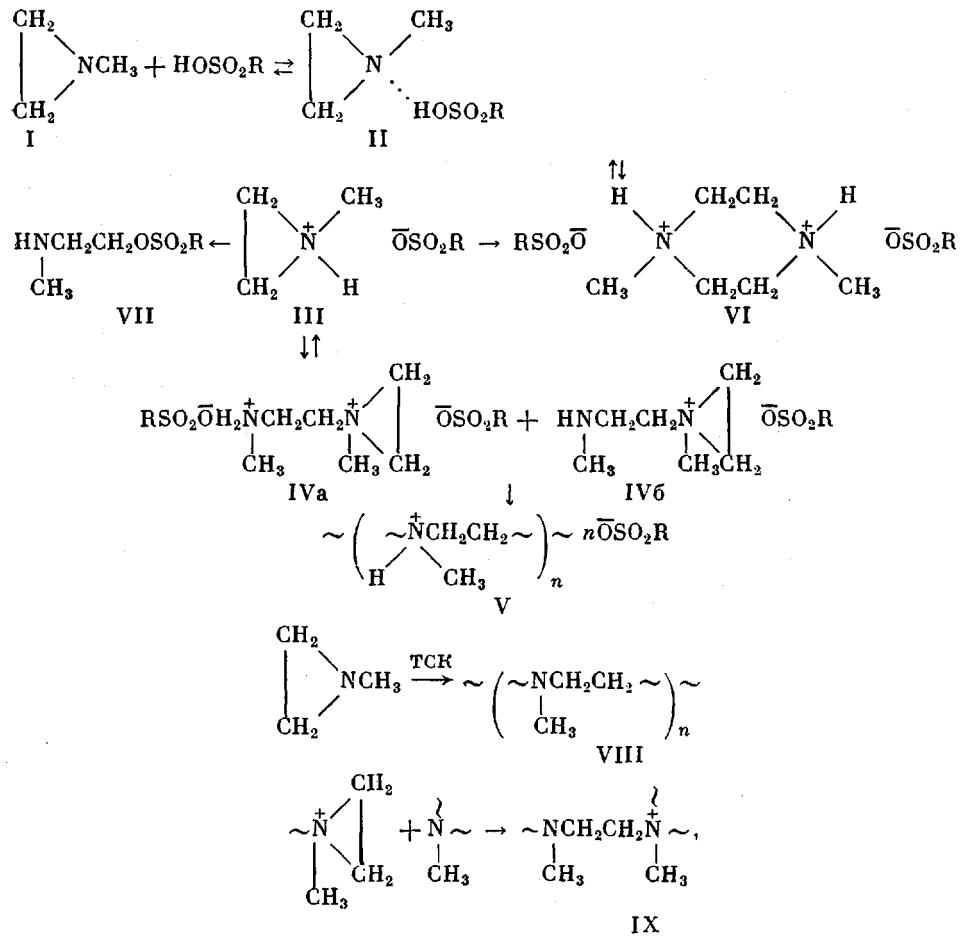
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б.,
Игнатенко А. В.

Известно [1], что N-этилэтиленимин полимеризуется под действием *n*-толуолсульфокислоты (ТСК), однако полимеризация прекращается до полной конверсии мономера и причина этого не исследована.

С целью выяснения этого вопроса нами изучена полимеризация N-метилэтиленимина под влиянием ТСК. В настоящем исследовании основное внимание сосредоточено на анализе модельных систем с использованием метода ПМР-спектроскопии. По характеру изменения спектров во времени в определенном температурном интервале (-23 - +20°) было прослежено взаимодействие N-метилэтиленимина и инициатора, взятых в эквимольном соотношении в растворе CD₃OD, что дает возможность зафиксиро-

ровать отдельные стадии процесса полимеризации и возможные побочные реакции. Отнесение сигналов протонов соединений, приведенных на схеме, проводили путем сравнения с большим числом веществ близкой структуры, ПМР-спектры которых описаны в литературе или получены в настоящей работе (таблица).



где $\text{R} = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3$, H_2O .

Анализ спектров дает основание полагать, что, вероятно, на начальной стадии процесса катионной полимеризации *N*-метилэтиленамина с ТСК происходит образование комплекса с Н-связью (II), который стабилен при температуре ниже -10° . Сигналы протонов комплекса (рис. 1, б) смешены в область слабого поля по сравнению с сигналами протонов исходного *N*-метилэтиленамина (рис. 1, а). Метиленовые протоны мономера сохраняют неэквивалентность и сигналы их смешены на 0,31 и 0,24 м. δ ; сигналы протонов метильной группы смешены в меньшей степени — на 0,07 м. δ .

При повышении температуры наблюдается переход комплекса в ионную форму — циклический аммониевый ион (III), сигналы протонов которого (рис. 1, в) значительно смешены в область слабого поля по сравнению с сигналами протонов исходного мономера. Сигналы протонов метильной группы смешены на 0,59 м. δ , сигналы метиленовых протонов смешены на 1,63 и 1,12 м. δ ; при этом имеет место потеря индивидуальности метиленовых протонов и концентрирование сигналов метильных и метиленовых протонов вблизи 2,8 м. δ .

Данные ПМР-спектров модельных соединений (δ , м.д.) *

Соединение, №	Химическая формула	$>\text{NCH}_2-$	$>\text{NCH}_3-$	$>\overset{\dagger}{\text{NCH}}_2-$	$>\overset{\ddagger}{\text{NCH}}_3$
1		1,17 1,68	2,21	-	-
2		-	-	3,0	3,03
3		-	-	3,03	2,97
4		2,50	2,23	-	-
5		-	-	2,98	2,60
6		2,46	2,21	-	-
7		2,22—2,58	-	-	-
8		-	-	3,0—3,55	-

* Внутренний эталон ТМС, CD_3OD , 20° .

** Метиленовым протонам этильной группы отвечает сигнал 3,2 м.д [3], SO_2 , -60° .

*** Внутренний эталон ГМДС [11], CH_3Cl .

Примечание. Метиленовым протонам группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ в соединении 4 отвечает сигнал 3,42 м.д., в соединении 5 — 3,67 м.д. Сигналы метиленовых протонов этильной группы находятся для соединения 7 в области 2,22 — 2,58 м.д., для соединения 8 в области 3,0 — 3,55 м.д.

Сигналы протонов ТСК проявляются в области 7,00—7,45 м.д и незначительно смещаются при указанных выше превращениях. Одновременно наблюдается образование димера (IVa), которое отмечается появлением в спектре сигналов протонов метильных (2,6 м.д) и метиленовых (3,0—3,2—3,4 м.д) групп кватернизированного атома азота. В значительно меньшем количестве образуется димер IVб, для которого характерны сигналы метиленовых (2,48 м.д) и метильных (2,23 м.д) протонов у третичного атома азота. Последний сигнал перекрывается сигналом 2,28 м.д протонов метильной группы ТСК.

Сигналы метильных и метиленовых протонов первоначального и растущего активных центров (2,8 м.д) перекрываются и на данном приборе не разрешаются. Далее при комнатной температуре растет полимерная цепь (V). При этом происходит уменьшение интенсивности сигнала протонов растущего активного центра (2,8 м.д) и возрастание интенсивности сигналов метильных (2,6 м.д) и метиленовых (3,0—3,4 м.д) протонов полимерной цепи (рис. 1, г). Повышение температуры до 50° ускоряет процесс. Согласно ПМР-спектрам, соединения VI и VII в этих условиях не образуются: отсутствуют сигналы метиленовых протонов кольца пиперазина 3,80—4,00 м.д [2—4] и метиленовых протонов $-\text{CH}_2\text{OSO}_2$ -группы 4,22—4,25 м.д [5, 6].

Отмеченные с помощью ПМР-спектров стадии превращения при взаимодействии N-метилэтиленимина с ТСК были прослежены также при попытке синтезировать циклическую аммониевую соль III. При слиянии

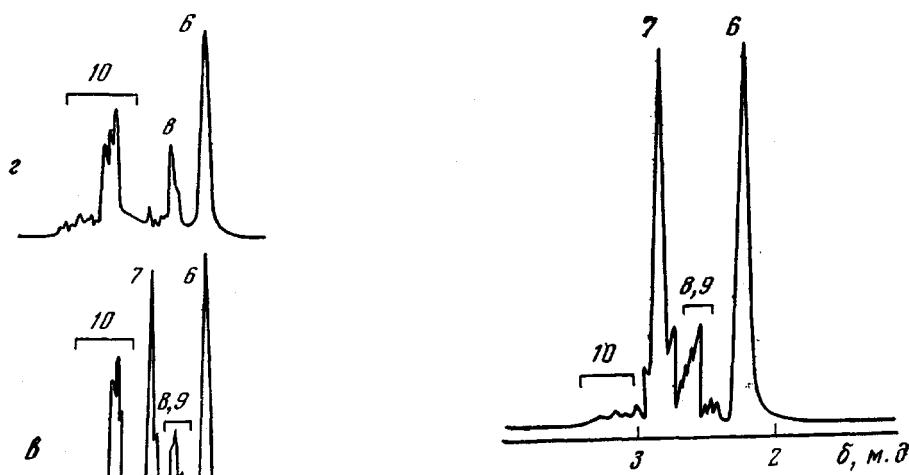


Рис. 2

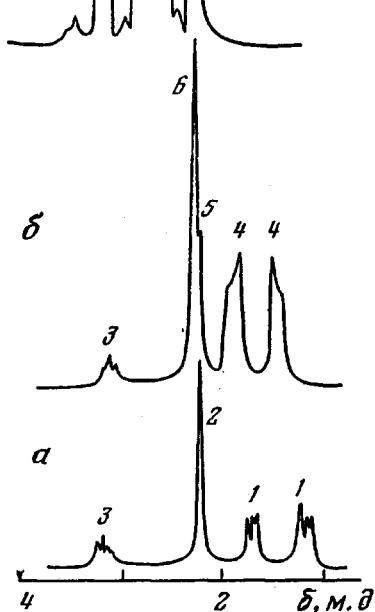


Рис. 1

Рис. 1. ПМР-спектры N-метилэтиленимина и реакционной смеси в CD_3OD . Исходное мольное соотношение N-метилэтиленимина и ТСК 1:1; а — N-метилэтиленимин; б — г — реакционная смесь при -23 (б), 20 (в) и при 20° через 168 час (г). Здесь и на рис. 2 и 3 отнесение сигналов спектров:

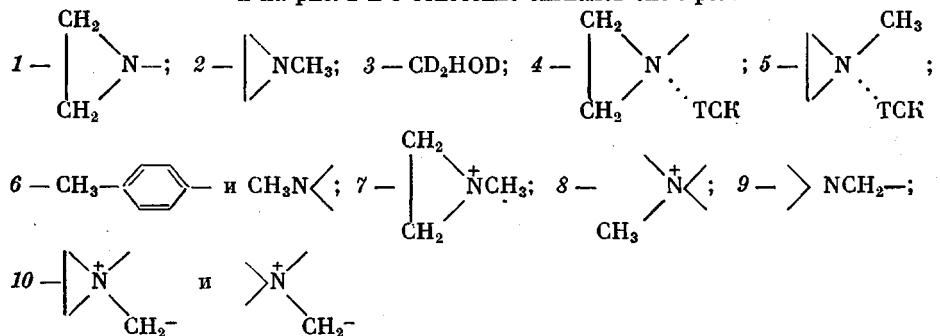


Рис. 2. ПМР-спектры продукта реакции N-метилэтиленимина и ТСК (1:1) в D_2O при 20°

Рис. 3. ПМР-спектры реакционной смеси в CD_3OD при 20° . Исходное мольное соотношение N-метилэтиленимина и ТСК 5:1, через 1 (а) и 168 час (б)

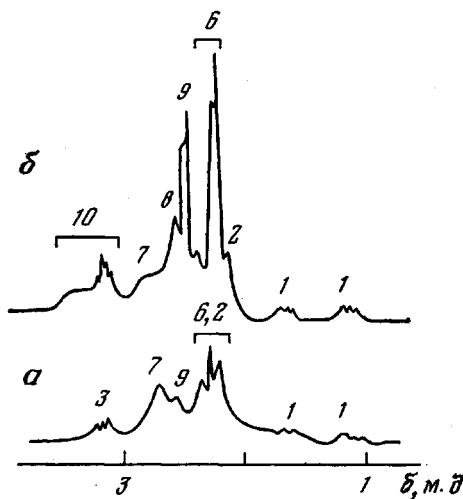


Рис. 3

эфирных растворов эквимольных количеств мономера и инициатора при комнатной температуре наблюдали образование белого твердого перастворимого в эфире продукта, который очень быстро, не успев выпасть в осадок, исчезал. Одновременно с этим происходило расслоение раствора. Нижний слой представлял собой густую бесцветную жидкость, которая была промыта эфиром и высушена в высоком вакууме. По данным молекулярной массы ($M=476$) и ПМР-спектра (рис. 2), полученный продукт является преимущественно димером. В процессе выдержки при комнатной температуре продукт загустевал до твердого состояния и молекулярная масса возрасала до 1150, что свидетельствует о последующем росте полимерной цепи V.

Реакция N-метилэтиленимина с ТСК при мольном соотношении 5:1 также проходит через стадии образования комплекса с частичным переносом заряда, циклического аммониевого активного центра и последующего роста полимерной цепи, но в данном случае с преимущественным образованием звеньев с третичными аминофункциями VIII, что четко видно по наличию в спектре ПМР-сигналов метиленовых (2,48 м.д) и метильных (2,23 м.д) протонов у третичного атома азота (рис. 3, а, б).

Образование четвертичных аммониевых функций в полимере (2,6 и 3,0–3,4 м.д) может быть следствием реакции передачи цепи на полимер, что ведет к обрыву растущих активных центров, неполной конверсии мономера (80%) и образованию разветвленных полимерных структур IX или макроциклов. В этих условиях пиперазины практически не образуются, о чем свидетельствует отсутствие сигналов в ПМР-спектре, характерных для метиленовых протонов кольца пиперазина [2–4].

Таким образом, N-метилэтиленимин полимеризуется с ТСК в среде CD_3OD при комнатной температуре. Показано, что активным центром полимеризации является циклическая четвертичная аммониевая соль; это согласуется с данными по конидину [7] и 1,3,3- trimetilazetidину [8]. Прослежено поведение активного центра в процессе реакции при исходном мольном соотношении мономера и инициатора 1:1 и 5:1. При исходном избыточном количестве мономера по отношению к ТСК наблюдали наряду с ростом полимерной цепи в результате нуклеофильной атаки активного центра мономером взаимодействие активного центра с третичными аминогруппами полимерной цепи [9] вследствие специфической сольватации катионных активных центров полимерными цепями [10].

Синтез, очистка и анализ N-метилэтиленимина описаны в работе [11]. Была использована реактивная «чистая» ТСК, содержащая одну молекулу воды. Спектры ПМР регистрировали на приборе ДА-601Л в запаянных ампулах, внутренний эталон ТМС. Ампулы заполняли при температуре -77° в токе азота «особой чистоты». Молекулярную массу полимеров определяли эбулиоскопически в метилэтилкетоне и хлороформе. Для продукта V найдено, C 50,34; H 6,34; N 5,27; S 14,51. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\%$: C 50,47; H 6,76; N 5,88; S 13,47.

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

Поступила в редакцию
19 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Dick, J. Organ. Chem., 35, 3950, 1970.
2. N. J. Leonard, J. V. Paukstelis, J. Organ. Chem., 30, 821, 1965.
3. G. A. Olah, P. J. Szilagyl, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2949, 1969.
4. H. Noguchi, A. Rembaum, Macromolecules, 5, 253, 1972.
5. K. Matyjaszewski, P. Kubusa, S. Penczek, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1333, 1974.
6. K. Soga, J. Hattori, J. Kinoshita, S. Ikeda, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 745, 1977.
7. И. С. Морозова, Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, М. А. Маркевич, Ал. Ал. Берлин, С. П. Петросянц, В. А. Афанасьев, В. С. Богданов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 209, 153, 1973.
8. E. H. Schacht, E. J. Goethals, Makromolek. Chem., 167, 155, 1973.
9. E. J. Goethals, J. Polymer Sci., Symposium, 1976, № 56, 271.
10. В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А19, 1670, 1977.
11. В. А. Пономаренко, И. А. Чекулаева, Е. Ю. Городецкая, А. В. Игнатенко, А. Г. Кечина, Высокомолек. соед., Б16, 815, 1974.