

ЛИТЕРАТУРА

1. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
3. Попов В. Я., Ремизов Н. А., Лаврентьев В. В. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1212.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
5. Чалых А. Е., Ремизов Н. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2531.
6. Ремизов Н. А., Чалых А. Е., Попов В. Я., Лаврентьев В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1630.
7. Роджерс К. В сб.: Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1967, с. 19.
8. Егерев В. К. Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М.: Наука, 1970.
9. Buckley D. J., Berger M. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 163, p. 175.
10. Fels M., Huang R. Y. M. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 3, p. 523.
11. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
12. Лаврентьев В. В., Горшков М. М., Вакула В. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 2, с. 352.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1983

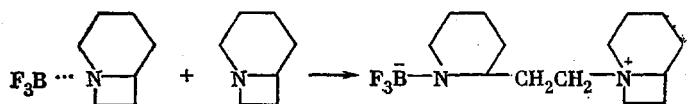
УДК 541.64:546.27

МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

*Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В.,
Пономаренко В. А.*

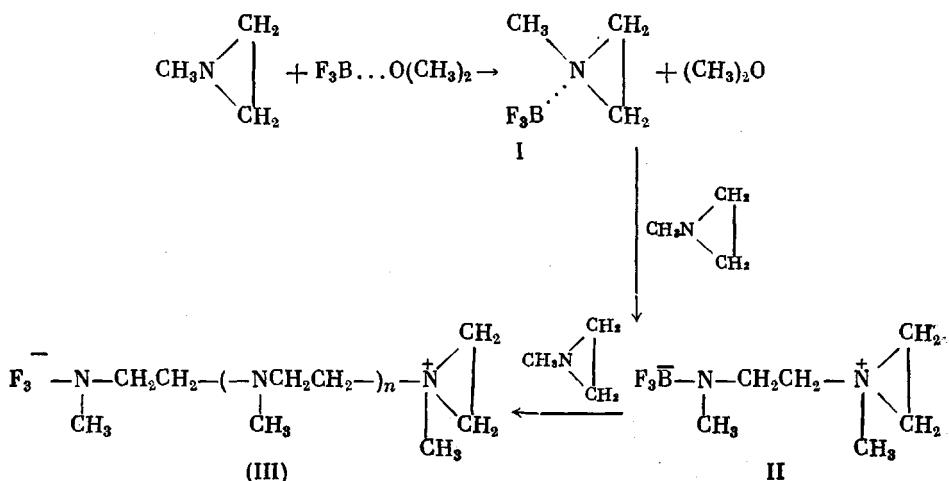
В опубликованной ранее работе [1] представлены результаты исследования механизма инициирования полимеризации N-метилэтиленимина под действием толуолсульфокислоты, структуры активного центра и поведения активного центра в процессе полимеризации. Инициирование полимеризации осуществляется за счет взаимодействия N-метилэтиленимина и толуолсульфокислоты с образованием циклического аммониевого иона и нуклеофильного раскрытия его цикла мономером. Активным центром полимеризации N-метилэтиленимина является циклическая четвертичная аммониевая соль. Наряду с ростом полимерной цепи наблюдается взаимодействие активного центра с третичными аминогруппами полимера, что ведет к обрыву растущего активного центра и к неполной конверсии мономера. Нами было показано [2—4], что при использовании инициатора другого типа — эфирата трехфтористого бора — полимеризация N-метилэтиленимина протекает с количественным выходом полимера линейного строения и заданной ММ.

Полимеризация циклических аминов с эфиратом трехфтористого бора исследована в ряде работ [2—8], однако природа активных центров изучалась только для конидина [5] — одного из представителей бициклических аминов. Полимеризация конидина под действием комплекса конидина и трехфтористого бора в бензole протекает через образование цвиттер-



Полимеризация трехчленных циклических аминов не изучалась в этом направлении.

Цель настоящей работы — исследование механизма инициирования полимеризации *N*-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора. При этом исходили прежде всего из возможности полимеризации по цвичтер-ионному механизму, согласно следующей схеме



Изучение строения активного центра проводилось на модельных соединениях и в процессе полимеризации в массе методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{19}F . Анализ спектров ПМР позволил установить изменения, происходящие с *N*-метилэтиленимином. Спектры ЯМР ^{19}F дают возможность наблюдать за структурой и превращениями комплекса *N*-метилэтиленимина с трехфтористым бором.

Согласно схеме, при инициировании полимеризации *N*-метилэтиленимина эфиратом трехфтористого бора вначале происходит комплексообразование мономера с трехфтористым бором в результате обменной реакции. В случае *N*-метилэтиленимина реакция обмена протекает очень быстро при комнатной температуре. Комплекс I является устойчивым в обычных условиях соединением, строение которого доказано данными элементного анализа и ЯМР-спектров. ПМР-спектр комплекса I (рис. 1) содержит сигналы, обусловленные присутствием метильного (2,67 м.д.) и метиленовых (2,04 и 2,60 м.д.) протонов. Метиленовым протонам отвечают две группы линий, что указывает на их неэквивалентность и циклическую структуру комплекса, так как неэквивалентность протонов азиридинового кольца характерна для исходного *N*-метилэтиленимина [2, 4]. Наличие комплексообразования с эфиратом трехфтористого бора подтверждается смещением сигналов протонов в область более слабого поля по сравнению с сигналами протонов исходного *N*-метилэтиленимина (рис. 2).

Следующей стадией инициирования является превращение комплекса I в активный центр полимеризации при взаимодействии с мономером. Присутствие соединения I в реакционной смеси при полимеризации *N*-метил-

этиленимина установлено с помощью спектра ПМР (рис. 2), а участие его в инициировании полимеризации подтверждается способностью отдельно выделенного комплекса I инициировать реакцию с образованием полимеров, аналогичных по строению и свойствам полимерам, полученным полимеризацией с эфиратом трехфтористого бора в качестве инициатора [2–4]. Спектры ПМР (рис. 2) реакционной смеси на ранней стадии полимеризации при использовании в качестве инициатора комплекса I и эфирата трехфтористого бора аналогичны. Они содержат сигналы, относящиеся

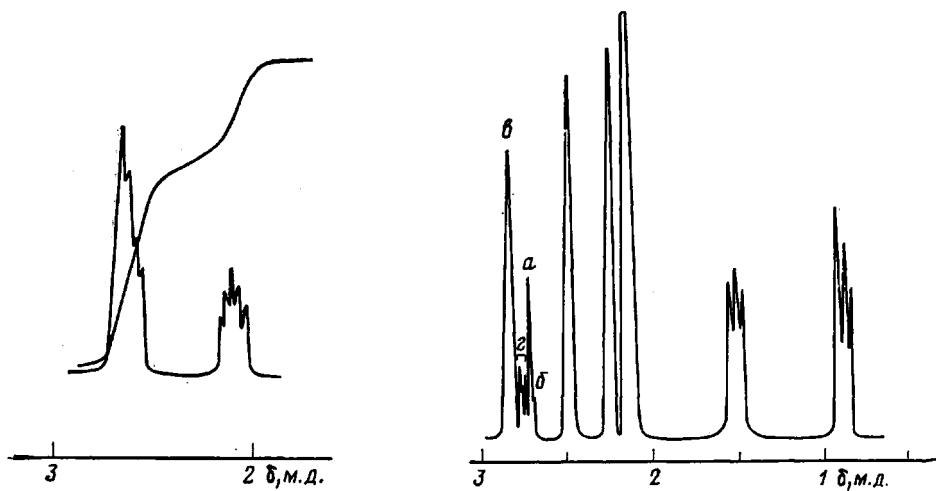


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. ПМР-спектр комплекса N-метилэтиленимина с трехфтористым бором
 Рис. 2. ПМР-спектр реакционной смеси N-метилэтиленимина и эфирата трехфтористого бора при полимеризации в масце. $c_0=1,0$ моль/л через 5 мин

к метильным (2,08 м.д.) и метиленовым (1,50 и 0,83 м.д.) протонам мономера и метильным (2,20 м.д.) и метиленовым (2,40 м.д.) протонам полимера. Одновременно в спектре наблюдаются сигналы (*a*, *b*, *e*, *g*), которые обусловлены соответственно метильными и метиленовыми протонами комплекса N-метилэтиленимина с эфиратом трехфтористого бора I (2,70 и 2,63 м.д.) и активного центра полимеризации (2,80 и 2,73 м.д.). Активный центр полимеризации имеет строение циклического четвертичного аммониевого иона, сигналы протонов которого смешены к более слабому полю по сравнению с сигналами комплекса I и лежат в области, характерной для циклических четвертичных аммониевых солей N-метилэтиленимина с другими анионами [1].

Линейный димер II, описанный в работе [3], также инициировал полимеризацию N-метилэтиленимина, однако охарактеризовать его с помощью ЯМР-спектров не удалось из-за ограниченной растворимости.

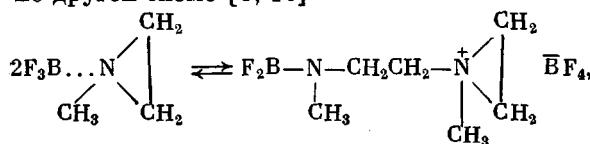
С помощью спектров ЯМР ^{19}F были исследованы комплекс I, олигомер III с $n=10-12$ и реакционная смесь в процессе полимеризации. В спектрах комплекса I и олигомера III наблюдали только по одному сигналу, отвечающему группам $\text{F}_3\text{B} \dots \text{N}-\text{CH}_3$ (159,0 м.д.) и $\text{F}_3\text{B}-\text{N}-\text{CH}_3$ (147,90 м.д.) соответственно.

Спектр реакционной смеси (рис. 3) при -55° содержит один сигнал 158,90 м.д., относящийся к комплексу I. При повышении температуры появляется второй сигнал 147,70 м.д., который соответствует аниону ак-

тивного центра полимеризации. В ходе полимеризации сигнал комплекса I исчезает и остается только один сигнал аниона.

В спектрах комплекса I, олигомера III и реакционной смеси отсутствуют сигналы групп BF_4^- и $\text{F}_2\text{B}-\text{N}-\text{CH}_3$, образование кото-

рых предусматривало бы протекание реакции по другой схеме [9, 10]



Таким образом, приведенные выше данные дают основание считать, что инициирование полимеризации N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора в массе протекает преимущественно по цвяттер-ионному механизму, что и определяет специфику реакций в системе.

Комплекс I (белый твердый продукт) получали из N-метилэтиленимина и эфирата трехфтористого бора, взятых в эквимолярных соотношениях в эфире. Найдено %: С 28,30; Н 5,82; N 11,32; F 46,10. $\text{C}_3\text{H}_7\text{NBF}_3$. Вычислено, %: С 28,80; Н 5,72; N 11,30; F 45,70. Полимеризацию осуществляли в блоке ампульным методом и в ампулах для снятия спектров ЯМР при использовании высоковакуумной техники заполнения. Очистка мономера описана в работе [4]. ЯМР-спектры регистрировали на приборе ДА-601-Л в CDCl_3 , в качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан. Спектры ЯМР ^{19}F снимали на приборе РС-56М с внешним эталоном CFCl_3 .

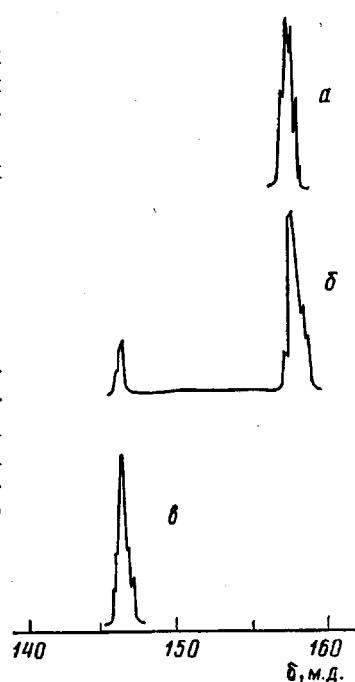


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{19}F реакционной смеси N-метилэтиленимина с эфиратом трехфтористого бора при полимеризации в массе, $c_0=1,0$ моль/л через 1 (α), 10 (β) и 60 мин (γ)

ЛИТЕРАТУРА

- Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 3, с. 230.
- Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 3, с. 235.
- Чекулаева И. А., Фонова И. В., Трохова С. П., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 3, с. 231.
- Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В., Кечина А. Г. Высокомолек. соед. Б., 1974, т. 16, № 11, с. 815.
- Морозова И. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974, с. 58.
- Морозова И. С., Разводовский Е. Ф., Некрасов А. В., Маркевич М. А., Берлин Ал. Ал., Петросянц С. П., Афанасьев В. А., Богданов В. С., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 1, с. 153.
- Bossaer P. K., Goethals E. J. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 11, S. 2983.
- Shacht E. H., Goethals E. J. Makromolek. Chem., 1973, B. 167, S. 155.
- Евсиков В. В., Кокунов Ю. В., Буслаев Ю. А. Коорд. химия, 1977, т. 3, № 7, с. 1001.
- Плахотник В. Н., Буслаев Ю. А. Коорд. химия, 1979, т. 5, № 11, с. 1587.

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

Поступила в редакцию
13.VI.1983