

(рис. 1). Благодаря наличию в полимере инициатора промышленный образец ПВХ характеризуется (при равных температурных условиях) в ~2–2,5 раза более высокой интенсивностью хемилюминесценции, обусловленной взаимодействием полимера с кислородом, по сравнению с этим же образцом ПВХ, но не содержащим инициатор.

Использовали промышленные образцы супензионного ПВХ марки С-70 и С-90, соответствующие ГОСТ 14332-69.

Хемилюминесценцию измеряли на установке, аналогичной описанной в работе [1]. Ампулу с навеской ПВХ (50 мг) помещали в термостатируемую печь хемилюминесцентной установки. Скорость нагревания печи при измерении зависимости интенсивности свечения (в относительных единицах) от температуры во всех опытах оставалась постоянной (5 град/мин). Деструкцию ПВХ проводили в токе осущеного кислорода или аргона, который подавался непосредственно к поверхности полимера со скоростью 4 л/ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashby G. E. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 3, p. 99.
2. Schard M. P., Russel C. A. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 2, p. 985.
3. Matisova-Rychla L., Ambrovic P., Kulickova N., Rychly J., Holcik J. J. Polymer Sci.: Polymer Symp., 1976, v. 57, N 7, p. 181.
4. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 159.
5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 51.
6. Шляпников В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вычутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966, с. 93.
7. Зильберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968, с. 45.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия
Октября

Поступила в редакцию
15.VII.1983

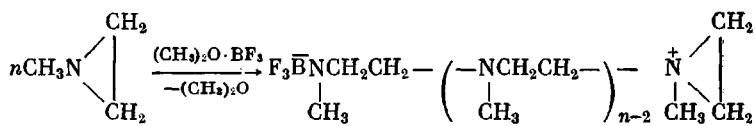
Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

УДК 541.64:542.952:546.27

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

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

В опубликованных ранее работах [1–3] приведены результаты исследования полимеризации N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора в массе мономера. Полимеризация протекает с количественным выходом полимера линейного строения и заданной ММ. Инициирование полимеризации осуществляется за счет комплексообразования мономера с трехфтористым бором в результате обменной реакции и последующего превращения комплекса при взаимодействии его с мономером в активный центр цвиттер-ионной структуры



Исследование полимеризации N-метилэтиленимина под влиянием эфирата трехфтористого бора в присутствии растворителей не проводилось. Поэтому в настоящей работе изучалась полимеризация N-метилэтиленамина в различных растворителях: аprotонных (ТГФ, бензол) и в поляр-

**Зависимость выхода ММ полимера от условий полимеризации N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора в растворе
(Продолжительность полимеризации 13 сут, 20°)**

Растворитель	[M] ₀	[C] ₀	[M] ₀ : [C] ₀	Выход полимера, %	\bar{M}_n
	моль/л				
ТГФ	6,0	0,1	60	87	7580
	12,0	0,1		36	2100
	5,7	0,03		34	—
Бензол	5,9	0,1	59	100	8200
	9,3	0,1		8	—
	6,0	0,03		1	—
Метанол	8,4	0,14	60	77	1140
	12,0	0,1		34	880
	6,0	0,03		30	650
Мономер *	13,3	0,1	133	100	8000

* Продолжительность полимеризации 4 сут.

ном (метанол). Полученные данные сведены в таблицу. Показано, что разбавление мономера растворителем приводит к снижению скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в массе. Исследуемые растворители, являясь нуклеофилами, сольватируют катионный активный центр полимеризации и снижают концентрацию мономера вблизи него. Особенно это проявляется при небольших концентрациях инициатора. Следует также иметь в виду, что первоначально образующийся комплекс мономера с трехфтористым бором ограниченно растворяется в бензole и ТГФ и переходит в раствор постепенно по мере протекания реакции. Вместе с тем при полимеризации в каждом из растворителей наблюдаются специфические особенности (таблица). Существенное влияние на полимеризацию оказывает исходное отношение концентраций мономера и инициатора. Оптимальным условием полимеризации является отношение $[M]_0 : [C]_0 = 60$. В этом случае выход полимера в бензole составляет 100, в ТГФ — 87 и в метаноле — 77%. Увеличение этого отношения за счет уменьшения количества инициатора ведет к снижению выхода полимера, причем этот эффект более выражен в бензole. Увеличение концентрации мономера и инициатора в растворе при сохранении их отношения существенно не сказывается на ускорении полимеризации.

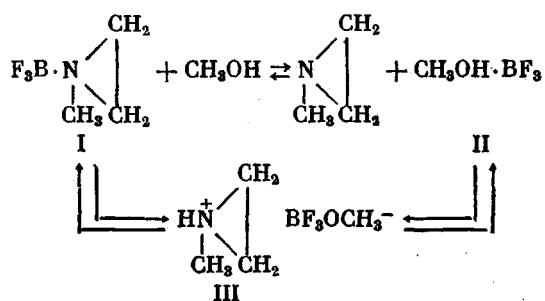
Полимеры, полученные в ТГФ и бензole, не отличались от полимеров, синтезированных полимеризацией в массе [2]. Они имели, согласно спектрам ПМР, линейную структуру. Спектры содержали два узких одиночных сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 4, которые соответствуют метильной (2,21 м. д.) и метиленовой (2,46 м. д.) группам у третичного атома азота. Это свидетельствует о том, что в данных условиях за время проведения процесса реакция обрыва цепи не играет существенной роли.

В спектре полимера N-метилэтиленимина, полученного в метаноле, наряду с сигналами, отвечающими метильным и метиленовым протонам полимерной цепи, имеются интенсивные сигналы в области 2,60–2,80 и 3,30–3,80 м. д., относящиеся к метильным и метиленовым протонам у четвертичной аммониевой группы [4]. Присутствие в спектре сигнала в области 3,80 м. д. указывает на возможность образования конечных пиперазиновых звеньев. Наличие указанных группировок в полимере обусловлено протеканием реакции передачи цепи на полимер в результате взаимодействия активного центра с аминогруппами полимера. Это ведет к обрыву цепи, что согласуется с низкими значениями ММ полимеров (таблица).

Детальное исследование полимеризации N-метилэтиленимина в мета-

ноле с помощью ЯМР-спектров позволило установить, что основной причиной, обуславливающей особенности процесса в данном растворителе по сравнению с полимеризацией в массе, ТГФ и бензole, является другой механизм полимеризации. Полимеризация в метаноле протекает не по цвиттер-ионному механизму, как это имеет место при полимеризации в массе и в аprotонных растворителях, а через протонированные циклические аммониевые активные центры. Возможность их образования показана на модельных соединениях сравнением спектров ПМР комплекса мономера с трехфтористым бором (I) в CDCl_3 и в системе $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CH}_3\text{OH}$. Сигналы метильных (2,76 м. д.) и метиленовых (2,70 и 2,55 м. д.) протонов в спектре комплекса I в CDCl_3 , [3] и отвечают протонированному N-метилэтиленимину (III), как это показано ранее при полимеризации N-метилэтиленимина с толуолсульфокислотой и на ряде модельных соединений [4].

Известно, что фторсодержащие комплексы бора способны к взаимопревращениям в различных системах. Протонированный N-метилэтиленимин III образуется из комплекса I в метаноле, согласно лит. данным [5, 6], в результате следующих равновесных реакций:

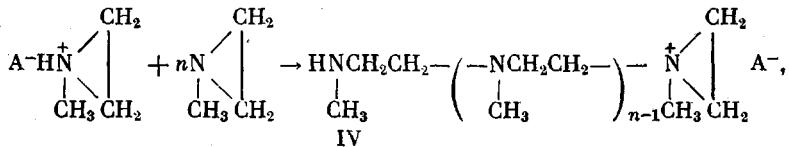


При взаимодействии трехфтористого бора со спиртами возможны также более глубокие превращения, протекающие с разрывом связей B—F и O—H и с образованием продуктов замещения [6]. Действительно, в спектре ЯМР ^{19}F комплекса I в $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CH}_3\text{OH}$ наблюдаются три сигнала в областях 161,10; 153,40 и 152,20 м. д., которые могут соответствовать исходному комплексу, аниону при соединении III и комплексу II, в то время как спектр комплекса I в CDCl_3 , содержит только один сигнал (159,0 м. д.) [3]. Наличие в спектре комплекса I в $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CH}_3\text{OH}$ также нескольких слабых сигналов свидетельствует о сольволизе, причем преимущественно комплекса II, поскольку известно [5], что соли $\text{HNR}_3\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$ и $\text{NR}_4\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$ относительно устойчивы в среде метанола.

Присутствие воды в реакционной системе также изменяет природу активного центра в результате аналогичных равновесных реакций. В спектре ЯМР ^{19}F комплекса I в системе ДМСО — вода наблюдали три сигнала. Сигналы в области 156,80 и 138,90 м. д., представляющие собой квартеты, могут быть отнесены к исходному комплексу I и аниону BF_3OH^- соответственно; третий сигнал 146,70 м. д. (синглет) соответствует комплексу $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6, 7]. Не исключено образование смешанных комплексов с ДМСО.

Из данных ЯМР следует, что полимеризация N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора в полярных растворителях (спиртах и воде) протекает преимущественно на активных центрах IV

следующего строения:



где $\text{A} = \text{BF}_3\text{OCH}_3^-$, BF_3OH^- .

Таким образом, установлено влияние природы растворителя не только на скорость, но и на механизм полимеризации N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора. Полученные данные также подтверждают высказанное ранее [3] соображение о том, что цвиттерионное строение активного центра определяет специфику реакций в системе.

Полимеризацию осуществляли ампульным методом при использовании высоковакуумной техники заполнения. Очистка мономера описана в работе [8]. Синтез и характеристики комплекса I приведены в работе [3]. Спектры ЯМР регистрировали на приборе ДА-601 Л в CDCl_3 и в системах $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{ДМСО} - \text{вода}$, в качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан. Спектры ЯМР ^{19}F снимали на приборе РС-56 м; в качестве внешнего эталона использовали CF_3COOH , химические сдвиги рассчитывали по отношению к CFCl_3 . ММ определяли эбулиоскопически в CHCl_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 235.
2. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Трохова С. Ш., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 231.
3. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с.
4. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 23, № 3, с. 230.
5. Морозова И. С., Разводовский Е. Ф., Некрасов А. В., Маркевич М. А., Берлин А.Л. А.Л., Петросянц С. П., Афанасьев В. А., Богданов В. С., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 1, с. 153.
6. Плахотник В. Н., Буслаев Ю. А. Коорд. химия, 1979, т. 5, в. 11, с. 1587.
7. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1576.
8. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В., Кечина А. Г. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 815.

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

Поступила в редакцию
19.VII.1983

УДК 541.64:543.422.6

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ e и Q МОНОМЕРОВ ПО ДАННЫМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Семчиков Ю. Д.,
Тихонова З. А.

В последних работах схема $Q-e$ Алфрея — Прайса [1] получила теоретическое обоснование на основе метода МО ЛКАО (см., например, работу [2]), при этом параметрам Q и e был придан вполне определенный физический смысл. Так оказалось [2], что $\lg Q \sim L$, $e \sim q_n$, где L — энергия локализации мономера, q_n — π -электронный заряд на β -атоме углерода мономера. Существенно, что величины этих параметров можно определять физическими методами (УФ-спектроскопией, ЯМР ^{13}C) на основе корреляций $\lg Q \sim \lambda_{\pi-\pi}$ [3] и $\Delta \mu \sim e$ [4]. В данной работе предлагается способ определения e по данным УФ-спектроскопии, что наряду с работой