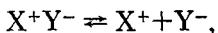


ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНИМИНА,
ИНИЦИИРУЕМОЙ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
В ДЕКАНЕ

Громова Г. Л., Тимофеева Л. М., Лебедева Т. Л., Жук Д. С.

Полимеризация этиленамина (ЭИ) в различных средах исследована довольно подробно [1–4]. Установлен ступенчатый механизм катионной полимеризации [5], в которой рост цепи происходит по бимолекулярному механизму S_N2 в результате раскрытия заряженных циклов [6]. При этом природа растворителя влияет как на скорость полимеризации [3], так и на механизм. Например, при полимеризации ЭИ в воде при комнатной температуре наряду с обычным разветвленным полимером удалось получить 6% линейного полиэтиленамина (ПЭИ) [3]. Это объясняется влиянием на процесс полимеризации образования Н-связи мономера с растворителем. Однако, на наш взгляд, заслуживает внимания тот факт, что линейный ПЭИ образуется в виде нерастворимого в воде кристаллогидрата, и рост линейной цепи в основном идет гетерофазно.

Цель настоящей работы – исследование полимеризации ЭИ в неизученных ранее условиях, когда дезактивация растущей полимерной цепи за счет переноса протона сведена к минимуму. При этом возможно получение линейного полимера, а также реализация цепного механизма, характерного для N-замещенного ЭИ [2]. Удержать протон на заряженном цикле представлялось возможным в результате образования устойчивого ионного ассоциата с анионом инициатора, так называемой контактной ионной пары. В растворе всегда существует равновесие



которое в неполярном растворителе смещается влево [7]. Время жизни контактных ионных пар в таких растворителях достаточно велико, так что они успевают проявить себя как кинетически независимые частицы. Образование ионных пар в мало полярных средах и процессы полимеризации на них были изучены на примере полимеризации стирола [7]. В соответствии с поставленной задачей были выбраны следующие условия полимеризации: неполярный инертный растворитель – декан ($\mu=0$, $\epsilon=1,956$); концентрация ЭИ в декане, достаточная для того, чтобы молекула ЭИ была окружена первой сольватной оболочкой из молекул растворителя; инициатор – трифторуксусная кислота (ТФУК), которая растворима, хотя и медленно, в декане и способна передать протон ЭИ в любых условиях [8].

ЭИ многократно перегоняли над KOH, содержание основного продукта, по данным хроматографии, 99%, $T_{\text{кип}}=55^\circ$. Декан (ч.) сушили CaCl_2 , многократно перегоняли над Na. ТФУК (ч.) дважды перекристаллизовывали. При температуре $\sim 10^\circ$ к предварительно приготовленному раствору ЭИ в декане (10 мол.%) прикладывали расчетное количество ТФУК (1,3 мол.% по отношению к ЭИ). При этом наблюдали мгновенное выпадение из декана первого продукта (продукт I), который отделяли от раствора и сушили в вакууме при $40-45^\circ$, а оставшийся раствор, содержащий 0,26 мол.% ТФУК, анализировали методом ГЖХ [5]. В исследуемом растворе при комнатной температуре помимо ЭИ было обнаружено 5% димера ЭИ, количество которого возрастало со временем. Далее этот раствор нагревали 6 ч при 90° , в результате чего получали второй продукт (продукт II). Выход продуктов I и II составлял 5 и 10 вес.% (от исходного ЭИ) соответственно. Структура продуктов I и II была установлена с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. ММ продукта I определяли эбулиоскопически, продукта II – методом парофазной осмосметрии. Параллельно аналогичным образом была проведена модельная реакция диэтиламина (ДЭА) в декане (10 мол.%) с ТФУК (1,3 мол.%) (по отношению к ДЭА).

По данным ИК-спектров (табл. 1) продукт I представляет собой ионное соединение с Н-связями, содержащее в качестве катиона группу NH_2^+ , а в качестве аниона группу CF_3COO^- . Помимо этого в продукте I есть сво-

Таблица 1

Частоты некоторых колебаний в ИК-спектрах продукта I и соли ДЭА

Вещество	$\nu, \text{ см}^{-1}$ (отнесение по работе [10])							
	NH ₂ ⁺		CF ₃ COO ⁻				NH	
Продукт I	3450, 3080	2600–2000 *	1560	1690	1680 *	1430	1390 *	3300
Соль ДЭА	3450, 3080	2600–2000 *	1580	1690	1680 *	1430	1385 *	—

* Перекрываются полосой первичных аминогрупп.

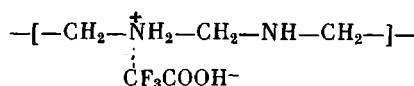
Таблица 2

Химические сдвиги углеродных ядер в спектрах ЯМР ¹³C

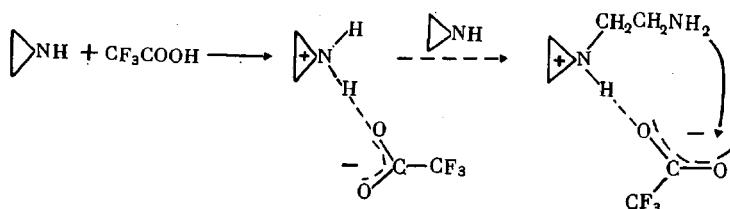
Вещество	Раство- ритель, стандарт	Хим. сдвиги разных типов углеродных ядер [9], м. д.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Продукт I	CD ₃ OH	—	—	—	—	50,0	—	—	—
Продукт II	C ₂ D ₅ OD	δ ₁ *	δ ₂ *	52,6	51,2	48,5	46,8	40,4	38,6
Линейный ПЭИ [9]	Бензол	—	—	—	—	80,1	—	—	—
Разветвленный ПЭИ [9]	»	71,7	74,3	75,6	76,7	79,9	81,4	87,0	89,2

* Перекрываются поглощением растворителя.

бодная группа NH. Для более точной идентификации продукта I была исследована нерастворимая в декане эквимольная соль, образовавшаяся в результате взаимодействия ДЭА с ТФУК. Сопоставление ИК-спектров соли ДЭА и продукта I (табл. 1) подтверждает сделанное отнесение. Согласно данным ЯМР ¹³C (табл. 2), в исследуемом продукте присутствует только линейный фрагмент ПЭИ (в разветвленном ПЭИ восемь типов различных фрагментов [9]). Учитывая то, что в процессе образования продукта I расходуется 80% исходной ТФУК, тогда как выход составляет всего 5 вес. % (от исходного ЭИ), мы предположили, что продукт I представляет собой соль, образованную ТФУК с линейным олигомером ЭИ, в которой на каждые две молекулы ЭИ приходится одна молекула CF₃COOH



Действительно, по данным элементного анализа, продукт I содержит 13,6% N (расчитано 14% N) и 28% F (расчитано 28,5% F). При этом найдно, что ММ продукта I равна 920, что соответствует молекуле описанной структуры, содержащей 8 или 10 атомов азота, т. е. 8–10 звеньев ЭИ. На основании установленной структуры продукта I и нерастворимости соли ДЭА предлагаем следующую схему получения продукта I:



Соль ЭИ аналогично соли ДЭА выпадает в осадок. Далее ЭИ полимеризуется по цепному механизму уже гетерофазно на контактных ионных парах. Параллельно идет процесс солеобразования со среднеподцепочечной группой NH растущей цепи. При этом, по-видимому, образуются макроциклы линейного n -мера ЭИ ($n=8-10$), сшитые между собой H-связанными анионами CF_3COO^- . Аналогичные «шивки» молекулами воды наблюдали при получении кристаллогидрата линейного ПЭИ в ходе полимеризации ЭИ в воде [3].

Возможный обрыв полимерной цепи за счет раскрытия ЭИ цикла анионом CF_3COO^- [4] кажется нам маловероятным, поскольку в ИК-спектре продукта I не наблюдается всех полос поглощения амидогруппы. По-видимому, в твердой фазе подвижность аниона существенно ограничена. Однако окончательный вывод о механизме образования продукта I может быть сделан лишь после дополнительных исследований, в частности детального изучения степени диссоциации ТФУК в декане.

По данным ЯМР ^{13}C (табл. 2) продукт II представляет собой разветвленный ПЭИ (степень разветвления $\sim 25\%$) [9]. $M=2285$. По данным элементного анализа продукт содержит 33% N и 2,5% F, т. е. состоит из ~ 50 молекул ЭИ и одной молекулы ТФУК. На основании того, что на начальных стадиях полимеризации ЭИ в реакционной смеси присутствует димер ЭИ, считаем, что продукт II образуется по ступенчатому механизму [1, 2, 5]. Заметим, что в декане (инертном неполярном растворителе) ступенчатая полимеризация идет существенно быстрее, чем даже в воде [3], где скорость полимеризации считается максимальной. Например, после того, как исходная реакционная смесь ЭИ с ТФУК простояла в холодильнике ~ 15 ч, в ней было обнаружено около 30% димера ЭИ (по отношению к исходному ЭИ). Ступенчатый механизм полимеризации обусловлен дезактивацией растущей цепи за счет переноса протона. Этот процесс маловероятен, если полимерный катион образует с анионом инициатора контактную ионную пару. Таким образом, продукт II, по-видимому, образуется в результате полимеризации на свободных ионах, точнее на сольватно разделенных ионных парах, поскольку в инертном растворителе анион всегда находится вблизи катиона [7]. Постоянное присутствие вблизи активного центра растущего олигомера аниона ТФУК делает реакцию анионного обрыва конкурентоспособной реакцией роста полимерных цепей. В результате анионного обрыва на конце молекулы ПЭИ должна образоваться сложноэфирная группа, которая в безводном растворителе в присутствии первичных аминогрупп ПЭИ будет подвергаться аминолизу, давая концевые группы $-\text{OH}$ и $-\text{NHC}-\text{CF}_3$ [4]. Анализ ИК-спектров продук-

та II показал, что в нем действительно присутствуют все полосы, характерные для колебаний связанных водородной связью вторичных амидов (табл. 3). Там же даны для сравнения частоты колебаний модельного соединения $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{\text{||}}{\text{N}}-\text{C}-\text{CF}_3$.

Несмотря на то, что в работе [4] полимеризацию ЭИ, инициируемую ТФУК, вели в бензole, условия полимеризации нельзя считать инертными, а растворитель неполярным, так как соотношение [ЭИ] : [C_6H_6] было 2 : 1, в нашем случае отношение [ЭИ] : [$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$] = 1 : 10. Насколько важно учитывать степень разбавления мономера, можно судить по следующему экспериментальному факту: при почти одинаковом количестве инициатора, взятого нами и авторами работы [4] (0,26 и 0,25 мол. % соответственно), мы получили полимер с ММ в ~ 20 раз большей, чем в работе [4]. Это свидетельствует о том, что в наших условиях резко увеличивается отношение скорости роста полимерной цепи к скорости анионного обрыва, что связано с резким повышением скорости роста полимерной цепи по механизму S_N2 в инертном неполярном растворителе [11]. Кинетические

Таблица 3

Частоты некоторых колебаний в ИК-спектрах продукта II и диэтилтрифторацетамида

Вещество	$\nu, \text{см}^{-1}$ (отнесение по работе [10])						
	NH	Амид-I	Амид-II	Амид-III	Амид-V	-OH	-C-O-
Продукт II	3100, 3180, 3280	1690	1580 *	1295	750	3370 *, 980	1350
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCCF}_3$	-	1690	-	-	-	-	-

* Перекрывается полосой первичных аминогрупп.

аспекты ступенчатой полимеризации ЭИ в инертных неполярных средах и причины ускорения роста цепей требуют дополнительного изучения.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Зейфману за предоставление образца диэтилтрифторацетамида.

ЛИТЕРАТУРА

- Джонс Г. Л. Катионная полимеризация. М., 1966. С. 584.
- Гембциккий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленимин. М., 1971. С. 203.
- Гембциккий П. А., Чмарин А. И., Клеццева Н. А., Жук Д. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1505.
- Андронов В. Н., Соломина Л. В., Авакян В. Г., Жук Д. С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1593.
- Громова Г. Л., Березкин В. Г., Гембциккий П. А., Жук Д. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 240.
- Тимофеева Л. М., Авакян В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1557.
- Энгелис С. Г., Тагер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М., 1973. С. 416.
- Лебедева Т. Л. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 47.
- Луковкин Г. М., Пшежецкий В. С. // Синтез, свойства и практическое использование полистиленимина. М., 1974. С. 19.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 558.
- Базилевский М. В., Колдобский С. Г., Тихомиров В. А. // Успехи химии. 1986. № 10. С. 1667.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
17.III.1988

УДК 541(64+14)

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК В ПОЛЕ
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Калонтаров Л. И., Марупов Р., Шукuros Т.

Проблема разрушения полимерных материалов в поле интенсивного оптического излучения имеет большой научный и практический интерес. Значительное число работ в этой области посвящено лазерному пробою прозрачных полимеров [1-4]. Представляло интерес исследовать процесс лазерной деструкции поглощающих полимеров. С этой целью в качестве объекта исследования был выбран полипиромеллитимид ПМ-1, обладающий собственной полосой поглощения в видимой области спектра, в край которой попадает излучение аргонового лазера ($\lambda=514,5$ нм).