

УДК 541.64:542.952/954

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЧЕТВЕРТИЧНЫЙ АТОМ АЗОТА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ
МАКРОМОЛЕКУЛЫ**

E. F. Разводовский, A. B. Некрасов, N. S. Ениколопян

К группе синтетических полиэлектролитов принадлежат полимерные четвертичные аммонийные соли (поли-ЧАС). Мономерные соединения этого класса широко применяются как эмульгаторы, лекарственные препараты, бактерициды. Полимерные соли используются как ионообменные смолы, эмульгаторы, служат моделями природных полимеров — полипептидов, но из-за малой доступности их применение ограничено.

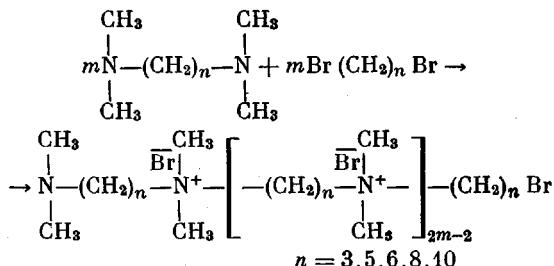
Основным методом получения поли-ЧАС является модификация поливиниламина. В этом случае редко удается достигнуть полного превращения аминогрупп полимера в четвертичные аммонийные группировки; кроме того, имеется весьма ограниченное число поливиниламинов, из которых можно получать поли-ЧАС (поливинилпиридины, поливиниленимины). Правда, в настоящее время найден путь получения полностью кватернизированных поливинилпиридинов, осуществляемый специфической анионной полимеризацией винилпиридинов при действии галоидалкилов [1].

Существует другой метод синтеза поли-ЧАС — путем взаимодействия бифункциональных аминов и галогенидов или полимеризацией диметиламиногалогенидов, т. е. по реакции Меншуткина. В 30-е годы в ряде работ Марвела, Литмана и Гиббса [2] было исследовано поведение соединений

с общей формулой $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ R \end{array} (\text{CH}_2)_n \text{Br}$. Реакцию проводили в блоке, и были

получены продукты с молекулярным весом примерно 3000. При взаимодействии дигалогенидов с диаминами Керн [3] также получил низкомолекулярные продукты.

В данной работе приведены результаты синтеза высокомолекулярных поли-ЧАС по схеме



и изучены некоторые физико-химические свойства указанных полимеров. Синтез поли-ЧАС проводили путем взаимодействия дибромидов с $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилполиметилендиаминами. Поскольку на величину молекулярного веса большое влияние оказывает соотношение исходных

Условия полимеризации и характеристическая вязкость водных растворов полимеров

Исходные вещества	Растворитель	Концентрация, моль/л	Температура реакции, °C	Время реакции, часы	[η] [*]
1,6-Дибромгексан + N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамин	—	—	25	1—40	0,015
	—	—	80	1—40	0,015
	—	—	100	1—40	0,015
	CH ₃ OH	0,66	60	5—20	0,15
		0,2—0,66	80	5—20	0,15
		0,66	100	5—20	0,13
	H ₂ O	0,2—0,7	80	5—20	0,35
		0,2	80	1200	0,35
		0,2	100	5—50	0,25
1,10-Дибромдекан + N,N,N',N'-тетраметилдекаметилендиамин	CH ₃ OH	0,2	80	5—20	0,12
1,3-Дибромпропан + N,N,N',N'-тетраметилпентаметилендиамин	H ₂ O	0,2	80	5	0,14
1,5-Дибромпентан + N,N,N',N'-тетраметилпентаметилендиамин	H ₂ O	0,2	80	5	0,53
1,8-Дибромоктан + N,N,N',N'-тетраметилоктаметилендиамин	H ₂ O	0,2	80	5	0,39
1,10-Дибромдекан + N,N,N',N'-тетраметилдекаметилендиамин	H ₂ O	0,2	80	5	0,29

* Характеристическую вязкость измеряли в 0,2 M водном растворе KCl.

компонентов, особое внимание уделялось их чистоте, которую проверяли хроматографически. Реакция дибромида с N, N, N', N'-тетраметилполиметилендиамины протекает без выделения низкомолекулярных продуктов с образованием из неионных веществ четвертичных аммонийных группировок; подобный процесс предложено называть «ониевой полимеризацией» [4].

При проведении полимеризации в блоке, как и в работе Керна, были получены низкомолекулярные продукты (таблица). Изменение температуры и времени нагревания не привело к увеличению молекулярного веса. По-видимому, образование низкомолекулярных продуктов связано с тем, что образующиеся в ходе полимеризации димеры, тримеры и т. д., нерастворимые в среде исходных веществ, выпадают в осадок, и дальнейший рост цепей происходит очень медленно.

В дальнейшем опыты проводили в растворе. Для создания гомогенной среды в качестве растворителя был использован метиловый спирт, в котором хорошо растворяются поли-ЧАС. При этом оказалось, что молекулярный вес полученного полимера выше, чем при проведении реакции в блоке (таблица). Хотя в метиловом спирте получается полимер большего молекулярного веса, чем в блоке, даже при очень длительном нагревании не происходит увеличение молекулярного веса. Это явление, по-видимому, можно объяснить тем, что четвертичные аммонийные соли в органических растворителях способны алкилировать третичные амины. Тогда алкилирование исходного третичного амина приводит к нарушению эквимолекулярности исходных веществ. В полимерной цепи при этом наряду с четвертичными группировками образуются третичные аминогруппы.

В качестве другого растворителя была выбрана вода. Отметим, что исходная смесь гетерогенна, поскольку дибромиды нерастворимы в воде, и реакция происходит на разделе фаз. Первоначальное расслоение между амином, растворенным в воде, и дибромидом постепенно исчезает, и при дальнейшем нагревании вязкость образовавшегося гомогенного раствора увеличивается, т. е. на границе фаз идет образование олигомеров, которые переходят в водную среду, где и происходит дальнейший рост цепей. При

полимеризации в воде были получены продукты более высокого молекулярного веса, чем в растворе спирта (таблица). Увеличение продолжительности нагревания не привело к наращиванию молекулярного веса полимера, что, возможно, связано с гидролизом концевого брома. Кроме того, при 100° наблюдается частичная деструкция полимера, о чем свидетельствует появление окраски. Следует отметить, что в ходе полимеризации не происходит образование двойных связей (нет обесцвечивания водных растворов брома и перманганата калия). По данным Марвела и других [2], при блочной полимеризации было замечено появление двойных связей.

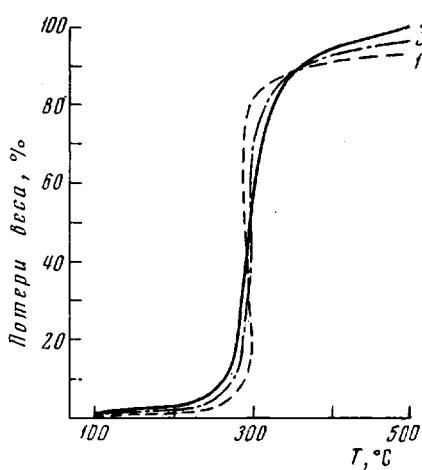


Рис. 1

Рис. 1. Термогравиометрический анализ поли-ЧАС-3 (1), поли-ЧАС-6 (2) и поли-ЧАС-10 (3)

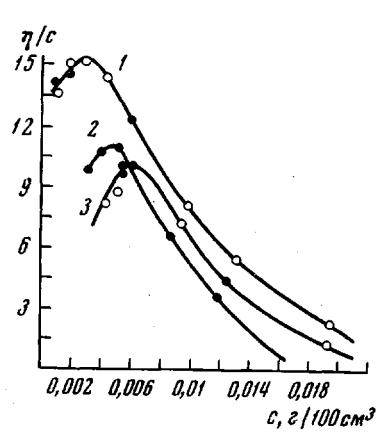


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации поли-ЧАС в воде:
1 — поли-ЧАС-5, 2 — поли-ЧАС-6, 3 — поли-ЧАС-10

В водной среде были синтезированы поли-ЧАС регулярного строения с числом метиленовых групп между атомами азота 3 (поли-ЧАС-3), 5 (поли-ЧАС-5), 6 (поли-ЧАС-6), 8 (поли-ЧАС-8) и 10 (поли-ЧАС-10). Оценку молекулярного веса проводили по величине характеристической вязкости, причем образцы полимеров, использованные для физико-химических исследований, не фракционировали.

Полученные полимеры представляют собой белые гигроскопичные вещества. Данные элементарного анализа и термогравиометрического изучения (рис. 1) показывают, что процент акклидированной воды колеблется в пределах 2—4%. Полностью удалить воду при помощи лиофильной сушки, а также длительного нагревания в вакууме не удалось. Полимеры устойчивы до 200°, при 250° начинается деструкция. Следует отметить, что строение цепи не влияет на термостойкость, так как поли-ЧАС с различным количеством метиленовых групп разлагаются при одной и той же температуре (см. рис. 1).

Проведено вискозиметрическое, рентгенографическое и электронно-микроскопическое изучение свойств полученных полимеров в зависимости от количества метиленовых групп.

Вискозиметрическое изучение показало, что поли-ЧАС являются типичными полиэлектролитами: на концентрационных кривых приведенной вязкости при разбавлении происходит быстрый рост приведенной вязкости (электровязкий эффект). При переходе к предельным разбавлениям

ее рост прекращался, и на концентрационных кривых появлялся максимум. Положение максимумов зависело от количества метиленовых групп, разделяющих атомы азота (рис. 2). Свойства молекул полиэлектролитов в солевых растворах аналогичны свойствам незаряженных макромолекул в хороших растворителях, и форма молекул (при равномерном распределении зарядов) уже не должна зависеть от разбавления (рис. 3).

Рентгенографическое изучение показало высокую кристалличность полимеров (рис. 4). Исключением является поли-ЧАС-10 (рис. 4, δ), рентгенограмма которого указывает на типичную аморфную структуру. Сравнение дифракционных картин кристаллических полимеров (рис. 4, $a - \gamma$) дает возможность заметить, что доля диффузного рассеяния, обусловленного дефектами кристаллической решетки, закономерно увеличивается от поли-ЧАС-3 к поли-ЧАС-8. Рентгенограмма поли-ЧАС-10 характерна для аморфных полимеров (рис. 4, δ). Высокая кристалличность полимеров указывает на отсутствие разветвленности полученных полимеров, т. е. на их линейное строение.

Электронно-микроскопическое изучение показало различие в надмолекулярной структуре полимеров. У первых членов гомологического ряда (поли-ЧАС-3,5,6) наблюдалась фибриллярная структура (рис. 5, $a - e$), для поли-ЧАС-8 характерно наличие, наряду с фибриллярной, глобулярной структуры, что говорит о промежуточном положении этого полимера (рис. 5, e). У поли-ЧАС-10 найдена глобулярная структура (рис. 5, δ).

Полученные экспериментальные данные дают возможность сделать вывод, что свойства поли-ЧАС зависят от количества метиленовых групп. Сдвиг максимума на концентрационных кривых приведенной вязкости в сторону больших концентраций, по-видимому, обусловлен возрастанием доли гидрофобных метиленовых групп. Появление аморфного галло на дифракционной картине и глобулярной структуры для поли-ЧАС-10 указывает на то, что есть какое-то критическое расстояние между атомами азота, превышение которого вызывает изменение фазового состояния полимера. Для жестких полимерных молекул (а поли-ЧАС являются таковыми вследствие внутримолекулярного электростатического взаимодействия между заряженными звенями цепи) подвижность макромолекул мала, и такие образования устойчивы и не изменяются при контакте со своими соседями. Они могут агрегироваться, создавая более крупные структурные образования — фибриллы. Сворачивание такого жесткого полимера, каким является поли-ЧАС-10, в глобулы можно объяснить сильным внутримолекулярным гидрофобным взаимодействием метильных и метиленовых групп, благодаря которому полимеры, имеющие более длинный метиленовый мост и тем самым большую гидрофобность и меньшую жесткость, способны к образованию глобулярной формы макромолекул. На возрастание гидрофобности в этом ряду полимеров указывает различие в растворимости. С увеличением количества метиленовых групп между атомами азота растет растворимость полимеров в менее полярных растворителях. Можно было предположить возможность кристаллизации поли-ЧАС-10 из менее полярных растворителей, чем вода. Соль кристаллизовалась из смеси метилового спирта и диоксана, на что указывает дифракционная картина, типичная для кристаллических полимеров (рис. 4, e).

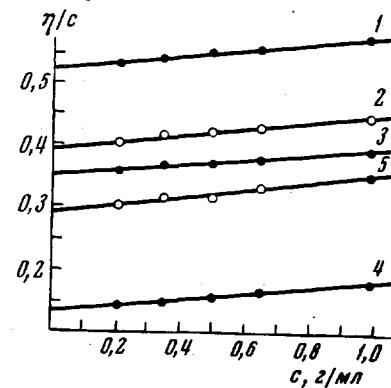


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации поли-ЧАС в 0,2 M водном растворе KCl:

1 — поли-ЧАС-5, 2 — поли-ЧАС-8, 3 — поли-ЧАС-6, 4 — поли-ЧАС-3, 5 — поли-ЧАС-10

На основании этих результатов можно заключить, что свойства поли-ЧАС закономерно изменяются в зависимости от гидрофобности цепи макромолекулы.

Экспериментальная часть

Синтез полимеров. В качестве исходных веществ были использованы дигромиды и диамины. N,N,N',N'-Тетраметилполиметилендиамины получали метилированием диамина по методике, описанной ранее [5]. Чистоту исходных веществ контролировали хроматографически. В работе были использованы дигромиды и N,N,N',N'-тетраметилполиметилендиамины с числом метиленовых групп 3, 5, 6, 8, 10.

Полимеризация в блоке. Эквимолекулярные количества гексаметилендигромида и N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина (0,01 моля) в запаянных ампулах нагревали при 25—100°. Полученный полимер отмывали эфиrom и сушили в вакууме. Свойства полимеров приведены в таблице.

Полимеризация в растворе метилового спирта. Эквимолекулярные количества гексаметилендигромида и N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина, декаметилендигромида и N,N,N',N'-тетраметилдекаметилендиамина (0,01 моля) в растворе метилового спирта нагревали в запаянных ампулах при 60, 80, 100°. Растворитель удаляли нагреванием полимера в вакууме. Свойства полимеров приведены в таблице.

Полимеризация в воде. Эквимолекулярные количества дигромида и N,N,N',N'-тетраметилполиметилендиамина нагревали при перемешивании в запаянных ампулах при 80, 100°. Образование гомогенного раствора происходило через 2 часа, рост вязкости раствора прекращался через 5 час. Воду удаляли лиофильной сушкой и нагреванием в вакууме. В водном растворе был получен гомологический ряд полимеров с числом метиленовых групп между атомами азота 3, 5, 6, 8, 10. Их свойства приведены в таблице.

Исследование структуры полимеров. Электронная микроскопия. Исследование проводили с помощью электронного микроскопа типа УЕМ-5У. Использовали водные растворы поли-ЧАС в концентрациях 10^{-2} — 10^{-4} г/100 мл. Для приготовления препаратов применяли коллоксилиновые подложки. Контрастирование образцов проводили палладием. Нанесение раствора на подложку, а также испарение растворителя проводили при комнатной температуре.

Рентгенография. Исследование проводили на рентгеновском аппарате УРС-55. Образцы готовили в виде пленки и порошка в коллоксилиновом капилляре. При толщине пленки 0,5 мм, диаметре капилляра 0,6—0,7 мм дифракционная картина не зависела от формы образца. Съемку проводили на плоскую фотопленку.

Термогравиометрические измерения. Измерения проводили на термовесах при нагревании (в воздухе) со скоростью 200 град/час. Запись вели не прерывно.

Вязкость. Измерение вязкости водных растворов поли-ЧАС проводили в вискозиметре Уббелоде. Для устранения электровязкого эффекта добавляли электролит (KCl).

Выходы

1. Синтезированы высокомолекулярные четвертичные аммонийные соли с различным количеством метиленовых групп между атомами азота.

2. С помощью рентгенографических, электронно-микроскопических и вискозиметрических исследований показана зависимость свойств полимерных четвертичных аммонийных солей от числа метиленовых групп, что связано с различием в гидрофобном взаимодействии макромолекул.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.
2. C. F. Gibbs, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 56, 725, 1934; C. F. Gibbs, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1137, 1935.
3. W. Kern, E. Brenneisen, J. Prakt. Chem., 159, 143, 1941.
4. A. A. Berlin, E. F. Razvodovskii, J. Polymer Sci., C16, 369, 1967.
5. В. О. Кульбак, Н. А. Зверева, А. Н. Порошина, Мед. пром-сть, 13, 46, 1959.

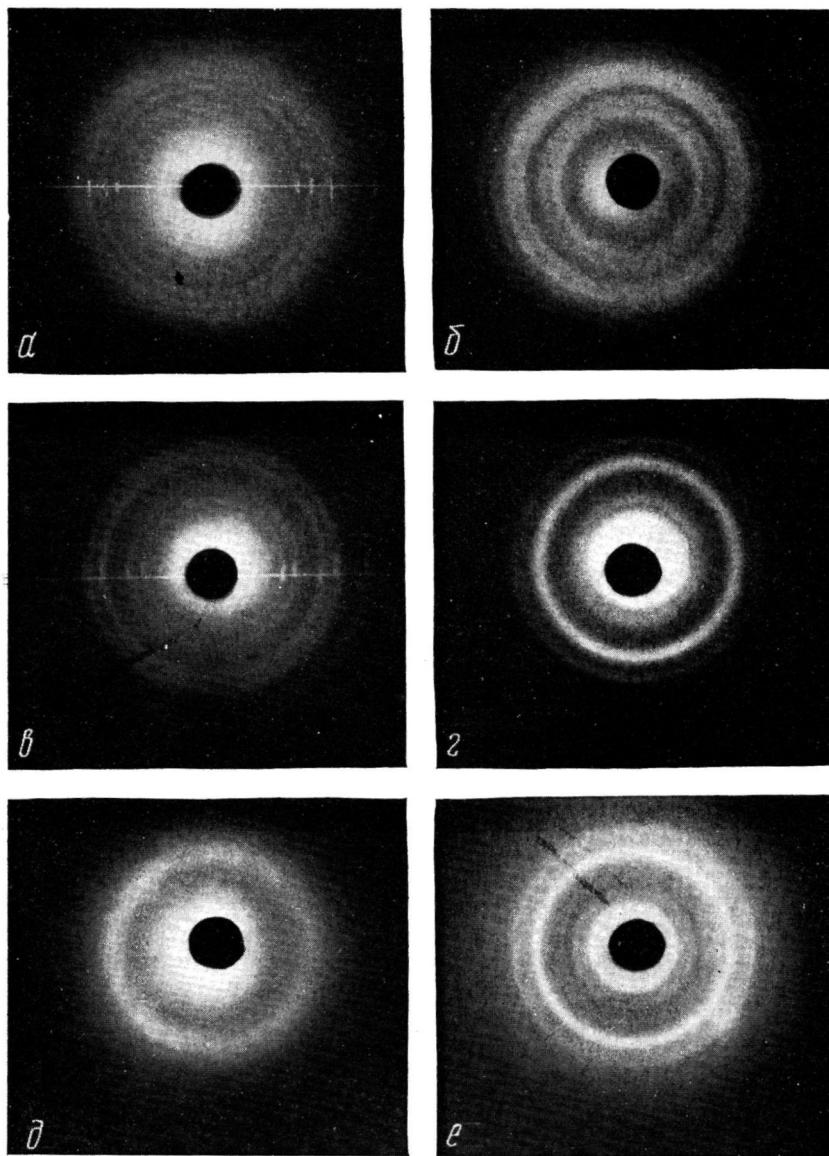


Рис. 4. Рентгенограммы образцов поли-ЧАС-3 (α), поли-ЧАС-5 (β), поли-ЧАС-3 (ε), поли-ЧАС-8 (ε), поли-ЧАС-10 (δ), поли-ЧАС-10 (ζ) после кристаллизации из раствора диоксан — метиловый спирт

К статье Е. Ф. Разводовской и др., к стр. 1983

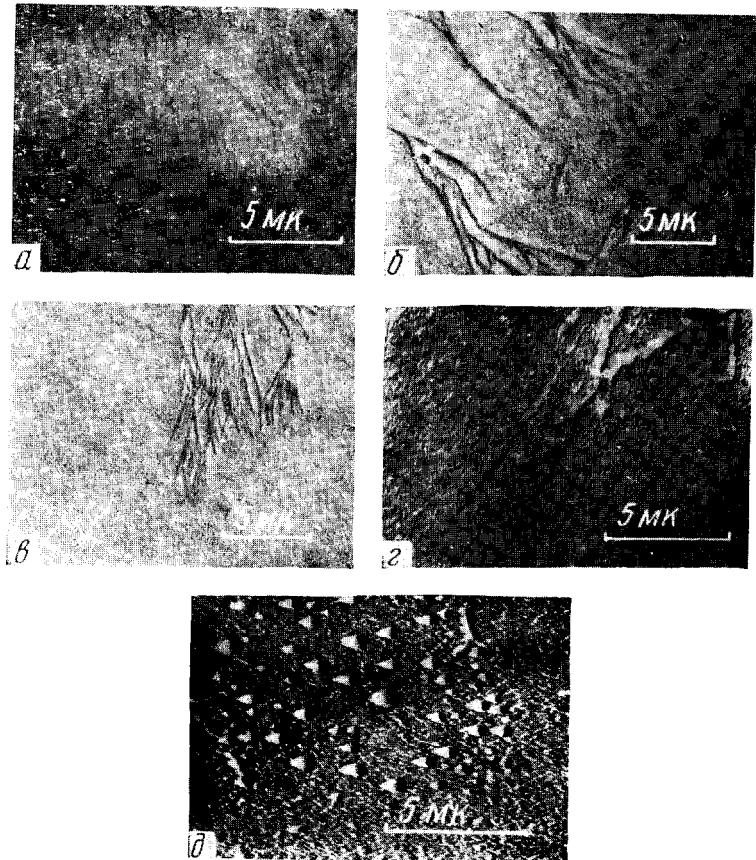
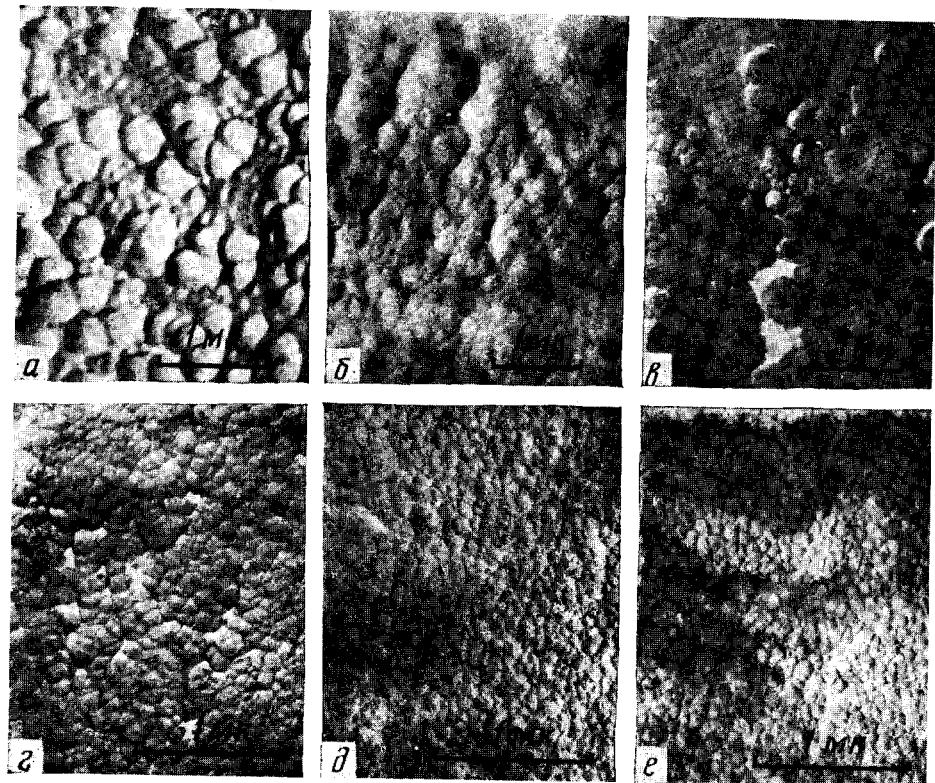


Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов поли-ЧАС-3 (а),
поли-ЧАС-5 (б), поли-ЧАС-6 (в), поли-ЧАС-8 (г) и поли-ЧАС-10 (д)

К статье М. Ф. Бухина и др., к стр. 2164



Электронные микрофотографии реплик со сколов эластомеров. Скол до кристаллизации (а), после кристаллизации (б—е); а—е — образцы 1—6 соответственно

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYMERS CONTAINING
A QUATERNARY NITROGEN ATOM IN THE MAIN
MACROMOLECULAR CHAIN

E. F. Razvodovskii, A. V. Nekrasov, N. S. Entikovopyan

Summary

Polymeric quaternary ammonium salts (PQAS) with different number of methylene-groups between nitrogen atoms and with intrinsic viscosity 0,3-0,5 have been synthesized in aqueous solution. These polymers are white hygroscopic substances stable on heating up to 250°. X-ray analysis, electron microscopy and viscosimetric studies have shown the properties of prepared polymers to depend on the number of methylene-groups between nitrogen atoms. The first members of the homologous series (the number of methylene groups 3, 5, 6, 8) have crystalline structure. PQAS with 10 methylene groups is a typical amorphous polymer. It was crystallized from a dioxane-methyl alcohol mixture. Variation of the PQAS properties is accounted for by the difference in the hydrophobic interaction of the macromolecules of this homologous series.
