

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1977

УДК 541.64:539.2:547.233

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИКИСЛОТ С ЦЕТИЛАМИНОМ

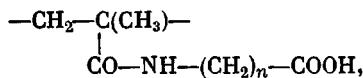
*P. B. Тальрозе, И. М. Моргун, В. П. Шибаев,
Н. А. Платэ*

Исследован процесс связывания цетиламина ($C_{16}H_{33}NH_2$) полимерными кислотами и изучена структура полученных комплексов в твердом состоянии. Выяснено влияние нековалентного способа крепления боковых метиленовых цепей и степени их удаленности от основной цепи на способность полимера к кристаллизации. На основании экспериментальных данных предложены модели упаковки макромолекул и молекул низкомолекулярного компонента в кристаллизующихся комплексах.

В работах [1, 2] найдены основные закономерности между структурой и физико-химическими свойствами гребнеобразных полимеров, содержащих ковалентно связанные длинные метиленовые ответвления в каждом мономерном звене.

В данной работе представлены результаты изучения влияния нековалентного способа крепления боковых групп и степени их удаленности от основной цепи на способность полимера к кристаллизации и форму кристаллической ячейки. По существу речь идет об исследовании возможности образования комплексов* на основе полимеров с низкомолекулярными соединениями, изучении их структуры и свойств, а также выявлении особенностей их физико-химического поведения по сравнению со свойствами и структурой гребнеобразных полимеров.

В качестве основных объектов исследования были выбраны поликислоты, различающиеся длиной метиленового участка, соединяющего карбоксильную группу с основной цепью: полиметакриловая кислота (ПМАК) и полиметакрилоил- ω -аминокарбоновые кислоты (ПМАК- n) общей формулы



где $n = 5, 11$.

Вторым компонентом во всех случаях служил цетиламин $-C_{16}H_{33}NH_2$ — низкомолекулярное, легкоизвестное вещество, моделирующее строение боковой цепи гребнеобразной макромолекулы.

Синтез мономеров и гомополимеров ПМАК- n проводили согласно методике, описанной в работе [3].

При получении комплексов поликислот с цетиламином в качестве растворителей использовали метиловую и бутиловый спирты. Готовили эквимольные растворы поликислоты и цетиламина ($c \approx 5-10$ вес. %), а затем к горячему раствору поликислоты при непрерывном перемешивании приливали горячий раствор цетиламина. Растворитель отгоняли в вакууме, а непрореагировавший цетиламин отмывали теплым эфиром. Состав комплексов определяли весовым методом.

ИК-спектры исходных полимеров и их комплексов снимали на спектрометре UR-10 с призмой из NaCl в области $400-2000 \text{ см}^{-1}$; образцы готовили либо в виде пленок из метаноловых растворов, либо прессованием таблеток с КВг.

* Комплексами, так же как и в случае полимер-полимерных комплексов, будем называть здесь продукты взаимодействия полимера с низкомолекулярным веществом.

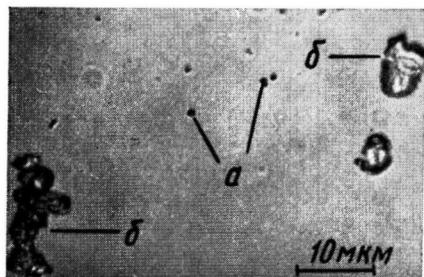


Рис. 6

Рис. 6. Надмолекулярные частицы сетчатого полимера, выделенные из полимеризата ТГМ-3 на глубине превращения ~30%: *a* — стеклообразные частицы микрогеля; *б* — фрагменты макрогеля

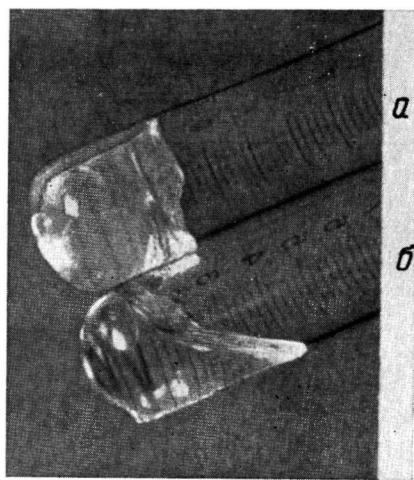


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость общего вида системы сетчатый полимер — растворитель от скорости полимеризации ТГМ-3 в бензole (50%): *a* — 50; *б* — 20°

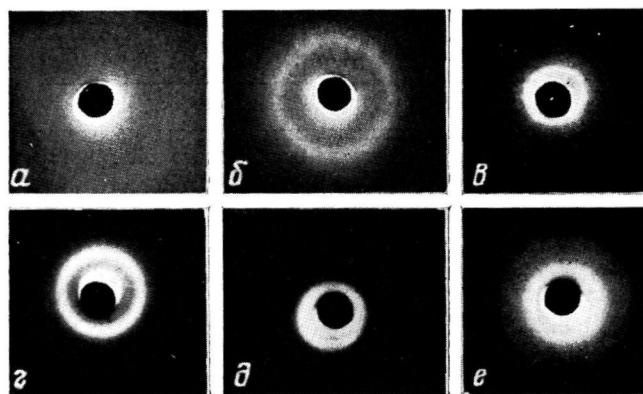


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы: *a* — ПМАК-5, *б* — ПМАК-11, *в* — цетиламин, *г* — ПМАК — цетиламин, *д* — ПМАК-5 — цетиламин, *е* — ПМАК-11 — цетиламин

Для получения спектра смеси поликислоты и цетиламина образцы этих соединений наносили из их растворов на разные стороны призмы, чтобы исключить влияние компонентов друг на друга в процессе механического смещивания.

Рентгенограммы образцов снимали на аппарате УРС-55 на плоскую пленку, используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Расстояние образец — пленка составляло 59 м.м.

Исследование фазовых переходов проводили методом ДТА на дериватографе (Венгрия) при скорости нагрева образцов 1 град/мин. За температуру плавления принимали температуру, соответствующую минимуму эндотермического пика на термограмме.

Исследование процесса комплексообразования проводили методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведены ИК-спектры собственно поликислот и их комплексов с цетиламином. Если в спектре поликислот наиболее ха-

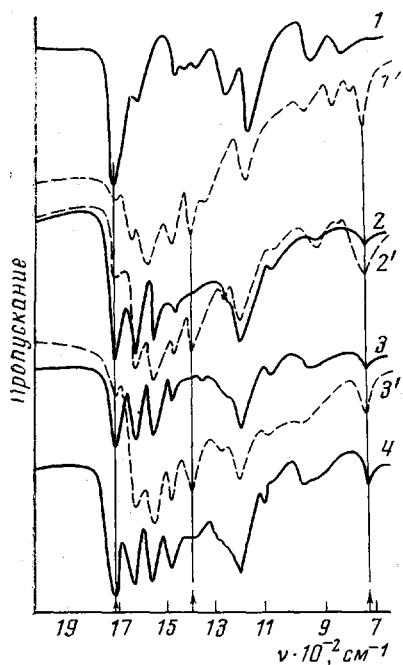


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поликислот и их комплексов: 1 — ПМАК, 1' — ПМАК — цетиламин, 2 — ПМАК-5, 2' — ПМАК-5 — цетиламин, 3 — ПМАК-11, 3' — ПМАК-11 — цетиламин, 4 — смесь ПМАК-11 и цетиламина

Рис. 2. Структура комплекса поликислоты ПМАК — *n*-цетиламин

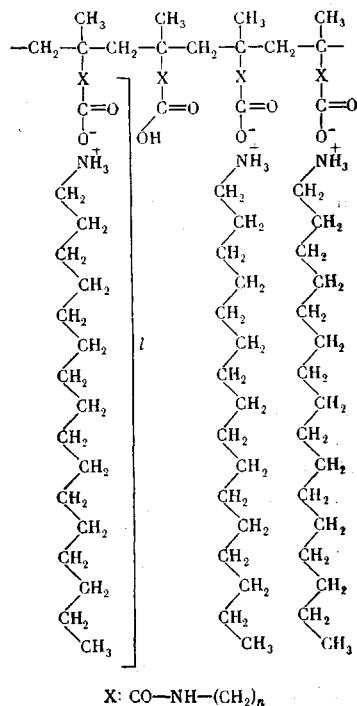


Рис. 2

рактерной полосой является полоса 1710 см^{-1} , которая соответствует колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе, то в спектрах комплексов наблюдается резкое снижение интенсивности этой полосы. В то же время в спектре появляется новая полоса поглощения 1410 см^{-1} , которую можно интерпретировать как соответствующую валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилат-анионе COO^- и деформационным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ в NH_3^+ . Одновременно с этим резко возрастает интенсивность полосы 725 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ в метиленовой группе, а также изменяется соотношение интенсивности полос 1640 см^{-1} (амид I) и 1550 см^{-1} (амид II) для комплексов цетиламина с ПМАК-*n*. Такое изменение в соотношении интенсивностей амидных полос происходит, по-видимому, в результате дополнительного поглощения в этой области, обусловленного наличием карбоксилат-аниона (полоса поглощения в области 1580 см^{-1}).

Сопоставление приведенных ИК-спектров (рис. 1, спектры 1'—3') со спектром смеси поликислоты с цетиламином (рис. 1, спектр 4), представляющим сумму ИК-спектров исходных веществ, позволяет однозначно утверждать, что в результате взаимодействия поликислот с цетиламином образуются комплексы за счет электростатического связывания заряженных COO^- -групп поликислот и NH_3^+ -групп цетиламина. Вместе с тем, сохранение полосы 1710 cm^{-1} низкой интенсивности в ИК-спектрах комплексов указывает на присутствие в них некоторого количества незаряженных карбоксильных групп. Действительно, состав комплексов для всех исследованных поликислот отвечает содержанию цетиламина 60—70 мол. %. Это означает, во-первых, что степень замещения карбоксильных групп практически не зависит от типа полимерной матрицы, а во-вторых, показывает, что, несмотря на эквимольное соотношение исходных реагентов, состав комплекса отличен от состава исходной смеси.

На основании приведенных результатов можно предложить следующее схематическое строение таких комплексов (рис. 2). В пользу именно такого строения комплексов свидетельствуют данные малоуглового рентгеновского рассеяния, рис. 3, см. вклейку к стр. 704 (таблица).

На рентгенограммах аморфных ПМАК-*n* присутствуют характерные для всех полимеров гребнеобразного строения [2] диффузные малоугловые рефлексы, соответствующие длине бокового ответвления. При сопоставлении указанных рентгенограмм (рис. 3, *a*—*e*) с рентгенограммами соответствующих комплексов (рис. 3, *g*—*e*) хорошо видно, что последние характеризуются четко выраженным малоугловыми дифракционными максимумами, отличными от рефлексов, наблюдавшихся на рентгенограммах поликислот не только по интенсивности, но и по значениям межплоскостных расстояний (таблица).

На основании схемы, приведенной на рис. 2, была рассчитана длина бокового привеска *l*, равная 34—35 Å для комплекса ПМАК-5 с цетиламином и 25—26 Å для комплекса ПМАК—цетиламин. Сравнение этих величин с экспериментально полученными значениями межплоскостного расстояния *d*₁ указывает на однослойный тип упаковки боковых цепей, располагающихся преимущественно перпендикулярно направлению основной цепи (рис. 4, *a*). Подобный тип упаковки осуществляется и в гребнеобразных полиалкилметакрилатах [1].

Анализ рентгенограмм в больших углах показал, что связывание аморфными поликислотами цетиламина способствует кристаллизации всей системы в целом. При этом аморфное гало на рентгенограммах полностью исчезает, а наличие дифракционного максимума $d_6 = 4,17 - 4,19 \text{ \AA}$ на рентгенограммах комплексов ПМАК и ПМАК-5 с цетиламином (таблица) свидетельствует о кристаллизации этих систем в гексагональной ячейке, как это свойственно кристаллизующимся полимерам гребнеобразного строения. Образование кристаллических морфологических структур в комплексах ПМАК—алифатические амины наблюдали также в работе [4]. Следо-

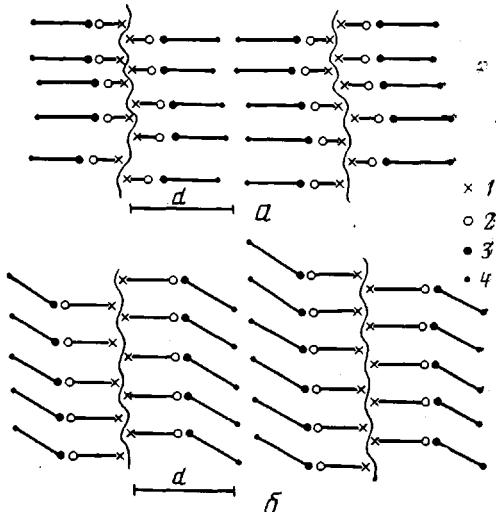


Рис. 4. Схема однослойной упаковки молекул в комплексах цетиламина с ПМАК и ПМАК-5 (*a*) и ПМАК-11 (*b*): 1 — $\text{CO}-\text{NH}-$; 2 — COO^- -группа; 3 — NH_3^+ -группа; 4 — концевая CH_3 -группа

вательно, приведенные выше результаты позволяют утверждать, что комплексы на основе поликислот ПМАК и ПМАК-5, электростатически связанных с молекулами цетиламина, в структурном отношении идентичны гребнеобразным полимерам, содержащим в каждом мономерном звене ковалентно присоединенные боковые метиленовые цепочки. В комплексах роль боковых кристаллизующихся привесков выполняют алифатические цепи цетиламина.

Однако переход к комплексам на основе ПМАК-11 влечет за собой существенное изменение структуры этого продукта. Рентгеновская дифракционная картина в этом случае представляет собой совокупность нескольких дифракционных максимумов с межплоскостными расстояниями d_3 — d_9 (таблица). Как видно из данных таблицы, положения указанных мак-

Межплоскостные расстояния комплексов

Соединение	Межплоскостные расстояния, Å								
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9
	± 1	$\pm 0,5$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
Цетиламин	43	15,3	9,3	5,9	4,45	4,14	4,00	3,76	3,64
ПМАК	—	—	—	5,8 *	—	—	—	—	—
ПМАК-5	—	11,2	—	—	4,6 *	—	—	—	—
ПМАК-11	—	18,9	—	—	4,8 *	—	—	—	—
ПМАК — ЦА	28	18,9	—	—	—	4,19	—	—	—
ПМАК-5 — ЦА	37	19,8	—	—	—	4,17	—	2,43	2,08
ПМАК-11 — ЦА	33	16,6	—	—	4,40	4,10	4,00	3,80	3,64

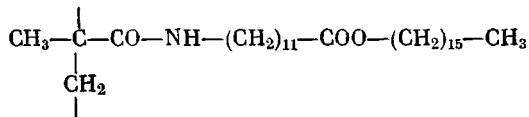
* Диффузное аморфное гало.

суммумов практически совпадают с положением соответствующих рефлексов на рентгенограмме свободного цетиламина. Поэтому, несмотря на то, что интенсивность ряда рефлексов значительно ниже, можно констатировать, что кристаллизация комплекса ПМАК-11 с цетиламином осуществляется в кристаллической решетке, отличной от гексагональной. Анализ малоугловых рентгенограмм позволил предложить следующую схему слоевой упаковки в комплексе ПМАК-11 с цетиламином (рис. 4, б). Сравнение значения d_1 с теоретически рассчитанной длиной бокового привеска l , равной 41 Å, свидетельствует о том, что здесь, как и в двух предыдущих случаях, реализуется однослойная упаковка боковых цепей, однако кристаллизующиеся боковые цепи располагаются под углом, равным 40° к плоскости слоя, в котором лежат концевые CH_3 -группы цетиламина.

Таким образом, сопоставление данных по структуре трех рассматриваемых систем позволяет заключить, что сам факт кристаллизации цетиламина в комплексе с поликислотой указывает на достаточную подвижность и независимость поведения молекул цетиламина от основных цепей. Вместе с тем, влияние типа полимерной матрицы на форму кристаллической ячейки цетиламина указывает на стерические ограничения, накладываемые полимерными цепями на упаковку низкомолекулярного компонента. Снятие же стерических ограничений оказывается возможным благодаря удалению кристаллизующегося участка от основной цепи за счет удлинения боковой алифатической цепочки, как это имеет место в ПМАК-11.

Возникает вопрос, является ли удаление кристаллизующихся метиленовых цепочек от основной цепи необходимым и достаточным условием для их кристаллизации в форме, присущей низкомолекулярным парафинам и их производным?

Ответ на этот вопрос дает исследование цетилового эфира полиметакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты, являющегося структурным аналогом комплекса ПМАК-11 с цетиламином



Как было показано ранее [3], кристаллизация этого полимера осуществляется в гексагональной форме, типичной для гребнеобразных полимеров. Следовательно, различные способы присоединения алифатических цепей к полимерной матрице также определяют форму кристаллической решетки. По-видимому, ковалентный способ присоединения боковых цепей даже посредством COO-группировки ограничивает их подвижность в большей степени, чем нековалентное электростатическое связывание. С другой стороны, это ограничение может быть обусловлено большими конформационными искажениями в участках ковалентного крепления боковых ответвлений и, как следствие, образованием дефектной структуры.

Поэтому в случае комплекса ПМАК-11 с цетиламином совокупность двух факторов, а именно нековалентный способ крепления боковых кристаллизующихся участков и их достаточное удаление от основной цепи, обеспечивает конформационную свободу боковых цепей и соответствующий уровень их структурной организации.

В отличие от гребнеобразных поликарбонатов, которые выше температуры плавления переходят в вязкотекучее состояние, плавление и кристаллизация комплексов не сказываются на изменении их агрегатного состояния. Температуры плавления комплексов, определенные методом ДТА (65° для ПМАК – цетиламин, 46° для ПМАК-5 – цетиламин и 83° – для ПМАК-11 – цетиламин), лежат ниже температур стеклования соответствующих поликислот (ПМАК – разлагается без размягчения, ПМАК-5 – 170 – 180° , ПМАК-11 – 90°). Иными словами, плавление и кристаллизация алифатических участков боковых групп происходят внутри стеклообразной матрицы, образованной основными цепями. Это означает, что исследуемые комплексы представляют собой микрогетерогенные системы, в которых тенденция к микрорасслаиванию выражена подобно тому, как это имеет место в гребнеобразных полимерах на основе N^x , N^y -производных *L*-лизина [5], где жесткая фиксация матрицы осуществляется водородными связями. В изученных комплексах армирование расплюсования боковых цепей достигается образованием сетки за счет сил электростатической природы.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Plate, V. P. Shibaev, J. Polymer Sci., Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
2. В. П. Шибаев, Диссертация, 1974.
3. Я. С. Фрейззон, Диссертация, 1976.
4. S. Fakirov, D. Simov, R. Baldjieva, M. Michailov, Makromolek. Chem., 151, 149, 1972.
5. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Ф. И. Караканова, А. В. Харитонов, Н. А. Платов, Докл. АН СССР, 225, 632, 1975.