

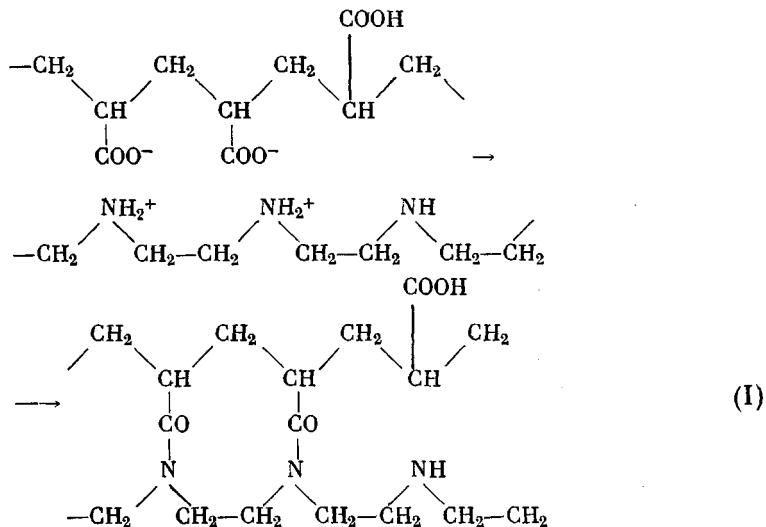
УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ АМИДОВ

Комаров В. С., Рогачева В. Б., Зезин А. Б.

Изучены продукты межмакромолекулярной реакции образования амидных связей, протекающей в твердом полиэлектролитном комплексе полиакриловой кислоты и линейного полиэтиленимина. Показано, что осуществление химических реакций в полиэлектролитных комплексах приводит к получению новых полимерных композиций, обладающих повышенной термической стабильностью. При малых степенях превращения в реакции амидирования образуются частично спицые водонабухающие полиэлектролитные комплексы, в которых «сшивки» представляют собой достаточно протяженные последовательности амидных связей.

В работах [1, 2] нами было показано, что в полиэлектролитных комплексах на основе полимерных карбоновых кислот и первичных или вторичных полiamинов при нагревании протекает реакция образования межмакромолекулярных амидных связей. Реакция протекает в твердой фазе по следующей схеме:



Как и для большинства твердофазных реакций, для межмакромолекулярной реакции (I) характерно явление «кинетической остановки», т. е. резкое падение скорости реакции при достижении определенной степени превращения, характерной для данной температуры. Поэтому степень превращения солевых связей в полиэлектролитных комплексах в амидные легко варьировать, изменяя температуру в интервале 160–260° [2]. Продуктами такой реакции являются новые полимерные композиции, содержащие легко контролируемые количества солевых и амидных связей между макромолекулярными реагентами.

Данная работа посвящена изучению этих новых полимерных систем, причем будут рассмотрены как продукты завершенной реакции (I) — полимер-полимерные амиды, так и продукты реакции (I) при промежуточных степенях превращения.

Синтез полиакриловой кислоты (ПАК), линейного полиэтиленимина (ПЭИ), а также получение пленок полиэлектролитных комплексов описаны в работах [1, 2]. Олигомеры триэтиленететрамин (ТЭТА) и тетраэтиленпентамин (ТЭПА) были синтезированы в ИНХС АН СССР и любезно предоставлены П. А. Гембицким. Реакцию образования амидных связей в полиэлектролитном комплексе проводили нагреванием пленок при 160—260° в атмосфере инертного газа. Степень превращения в реакции амидирования контролировали методами ИК-спектроскопии и ТГА [1, 2]. Набухаемость пленок ПЭК определяли весовым методом [3]. Коэффициент относительной набухаемости f рассчитывали по формуле (1) для набухания ПЭК в щелочной среде и по формуле (2) — в кислой среде

$$f = \frac{P_{H_2O} + P_c}{P_c} \quad (1)$$

$$f' = \frac{P_{H_2O}/d_{H_2O} + P_c/d_c}{P_c/d_c}, \quad (2)$$

где P_{H_2O} — вес воды, поглощенной при набухании образцом полиэлектролитного комплекса, P_c — вес сухого образца, d_c — плотность сухого образца, равная 1,15 г/см³, d_{H_2O} — плотность воды, равная 1,0 г/см³; набухаемость полиэлектролитных комплексов исследовали в 0,1 н. HCl и в 0,1 н. NaOH.

Мольную долю молекул олигомера, связанных с ПАК амидными связями, оценивали, определяя азот микрометодом Кельдяля [4].

Ранее [1] нами было показано, что в реакции (I), протекающей в полиэлектролитных комплексах ПАК — ПЭИ и ПАК — ПТМИ (ПТМИ — полигидроксиметиленимин), может быть достигнуто практически количественное превращение солевых связей в амидные. Это обстоятельство, а также определяющая роль структурной комплементарности реагирующих макромолекул в реакции образования межмакромолекулярных ковалентных связей свидетельствовали о том, что полимер-полимерный амид, образующийся по реакции (I), представляет собой полимер более или менее совершенной лестничной структуры, причем в полимер-полимерном амиде, образованном из ПАК и ПЭИ или ПАК и ПТМИ, около 80% функциональных групп связаны амидными связями. Такое представление о структуре продуктов завершенной реакции (I), очевидно, предполагает высокую термостабильность этих новых полимерных композиций. Высокая термическая и химическая стойкость характерна для известных лестничных полимеров, образующихся при поликликлонденсации тетрафункциональных мономеров или циклизации линейных полимеров. На рис. 1 приведена кривая потери веса образца поликомплекса ПАК — ПЭИ в атмосфере аргона. В области 160—260° протекает межмакромолекулярная реакция превращения солевых связей в амидные, и потеря веса обусловлена выделением низкомолекулярного продукта реакции — воды. В области ~260° наблюдается уменьшение скорости потери веса, т. е. реакция практически завершается. При этом потеря веса образца полиэлектролитного комплекса соответствует степени превращения в реакции амидирования ~80%. Остальные 20% функциональных групп составляют разобщенные карбоксильные и аминогруппы, т. е. «дефектные» области исходного полиэлектролитного комплекса и полимер-полимерного амида. Эти данные хорошо коррелируют с результатами ИК-спектроскопического исследования реакции превращения солевых связей в амидные. Прогревание пленок полиэлектролитного комплекса при температуре выше 260° не приводит к изменению ИК-спектров образцов в областях поглощения, соответствующих солевым и амидным связям. Из рис. 1 видно, что интенсивное разложение образовавшегося полимер-полимерного амида наблюдается только при 350°. На воздухе полимер-полимерные амиды оказываются устойчивыми вплоть до

300°. Таким образом, полимер-полимерные амиды, полученные на основе полиэлектролитных комплексов, обладают сравнительно высокой термической стабильностью.

Как и следовало ожидать, термическая стабильность полимер-полимерных амидов существенно уменьшается с увеличением доли «дефектных» областей, т. е. разобщенных карбоксильных и аминогрупп. Так, полиамиды на основе ПАК и ПЭИ, содержащие 40% «дефектов», заметно разлагаются уже в интервале 180–250°, т. е. проявляют свойства отдельных полиэлектролитов.

Несомненный интерес представляет также изучение структуры и свойств продукта межмакромолекулярной реакции (I) при промежуточ-

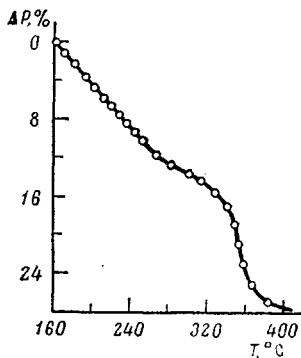


Рис. 1. Потеря веса поликомплекса ПАК – ПЭИ в зависимости от температуры (15,6% потеря веса поликомплекса соответствуют 100%-ному протеканию реакции образования амидных связей)

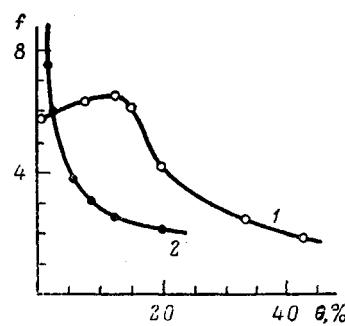


Рис. 2. Зависимость коэффициента f для поликомплекса ПАК – ПЭИ в щелочной среде от доли амидных связей θ в системе (1) и карбоксильного кationита КБ-2 от мольной доли ДВБ (2)

ных степенях превращения. В этом случае полимерная композиция – тройной сополимер, в котором сосуществуют пары звеньев, связанные амидными и солевыми связями, а также разобщенные звенья макромолекулярных реагентов (доля последних в поликомплексах ПАК – ПЭИ и ПАК – ПТМИ, как правило, не превышает 20% от общего количества функциональных групп [1]). При малых степенях превращения солевые связи в амидные свойства рассматриваемой системы должны определять участки макромолекул, связанные солевыми связями. Таким образом, при небольших степенях превращения мы имеем дело с модифицированным полиэлектролитным комплексом, который можно отнести к классу частично сплитых ионообменных полимеров. В результате модификации существенно повышается устойчивость сплошных полимерных тел на основе полиэлектролитных комплексов в водных, водно-солевых, кислых и щелочных средах. Такой способ модификации предполагает также улучшение физико-механических свойств образцов полиэлектролитных комплексов и возможность контроля их набухаемости путем изменения доли функциональных групп полиэлектролитов, связанных ковалентными связями. Очевидно, способ распределения амидных связей «спивок» в образцах полиэлектролитных комплексов должен в значительной степени определять свойства материалов на их основе.

Для выяснения структуры продукта реакции (I) при промежуточных степенях превращения нами была исследована набухаемость поликомплекса ПАК – ПЭИ в кислых (0,1н. HCl) и щелочных (0,1н. NaOH) средах в зависимости от доли амидных связей в системе.

На рис. 2 представлена зависимость степени набухания полиэлектролитного комплекса, рассчитанной по уравнению (1), в 0,1 н. NaOH от глу-

бины превращения в реакции амидирования. В этих условиях все солевые связи между полиэлектролитами разрушены [1], и поликомплексы представляют собой двухкомпонентную систему, спитую амидными связями, причем ПЭИ находится в незаряженном состоянии, а ПАК — в ионизированном. Для сравнения на том же рисунке приведены значения f карбоксильного катионита КБ-2 в Na-форме [5] в зависимости от мольной доли спивающего агента — дивинилбензола (ДВБ). Для анализа зависимостей, представленных на рис. 2, существенно отметить, что эффективность амидной связи как «шивки» между полиэлектролитами в поликомплексе ПАК — ПЭИ должна быть значительно выше, чем дивинилбензольной «скрепки» в КБ-2, так как, во-первых, расстояние между макромолекулами, определяемое амидной связью, существенно короче, чем в случае ДВБ; во-вторых, амидная связь компланарна, т. е. конформационный набор макромолекул, скрепленных амидной связью, сильно обеднен. Кроме того, набухаемость поликомплекса ПАК — ПЭИ эффективно ограничивается присутствием в нем незаряженных цепочек ПЭИ, нерастворимого в щелочной среде и образующего физические узлы в системе. По-видимому, уменьшением числа таких физических узлов при увеличении доли химических шивок — амидных связей и объясняется экстремальный ход кризиса набухаемости.

Таким образом, можно предполагать, что присутствие ПЭИ в образце поликомплекса, а также высокая эффективность амидной «скрепки» в определенной мере снижают максимально возможную степень набухания полиэлектролитных комплексов. Тем не менее, как видно из рис. 2, набухаемость поликомплекса в щелочной среде существенно выше набухаемости карбоксильного катионита, спитого ДВБ. Это различие разумно связать с различными способами распределения «шивок» в сравниваемых образцах. Из литературы известно, что дивинилбензольные «скрепки» распределены в объеме ионита достаточно равномерно [6, 7]. Отсюда следует, что большие величины набухаемости образцов ПЭИ, содержащих амидные связи, обусловлены неравномерным распределением в них амидных связей, т. е. узлы полимерной сетки представляют собой не одиночные амидные связи, а достаточно протяженные последовательности их. Аналогичные результаты получены и при исследовании набухаемости поликомплекса, спитого амидными связями, в 0,1н. HCl.

Несомненный интерес для выяснения структуры продукта реакции амидирования при промежуточных степенях превращения солевых связей в амидные представляет изучение модельных систем ПАК — ТЭТА (триэтилентетрамин) и ПАК — ТЭПА (тетраэтиленпентамин), где ТЭТА и ТЭПА — олигомерные аналоги ПЭИ. Интерес к этим системам обусловлен тем, что в данном случае появляется возможность непосредственно анализировать структуру промежуточного продукта реакции, так как молекулы олигомера, не связанные с ПАК амидными связями, легко удалить из поликомплекса при выдерживании последнего в кислой или щелочной средах, где солевые связи между компонентами разрушены. Определяя содержание олигомера в пленке поликомплекса и в маточном растворе, в котором выделялась пленка, можно судить о соотношении между степенью превращения в реакции амидирования и мольной долей олигомера, связанного с матрицей амидными связями, что, в свою очередь, позволяет сделать вывод о характере распределения амидных связей в образце поликомплекса.

В таблице приведены результаты определения содержания олигомера, оставшегося в пленках поликомплексов ПАК — ТЭТА и ПАК — ТЭПА (т. е. связанного с ПАК амидными связями) после выдерживания пленок в течение 1 суток в 0,1н. HCl в зависимости от степени превращения в реакции амидирования, θ . Для сравнения приведены значения мольной доли олигомера, связанного с ПАК амидными связями, рассчитанные в предположении равновероятного распределения амидных связей $\varphi_{\text{рв}}$ в

полиэлектролитных комплексах по формуле: $\varphi_{\text{рв}} = (1-\theta)^n$, где $n=4$ для поликомплекса ПАК — ТЭТА, $n=5$ для поликомплекса ПАК — ТЭПА.

Из приведенных в таблице данных видно, что в случае равновероятного распределения амидных связей в поликомплексах ПАК — олигомер мольная доля молекул олигомера, связанных с ПАК амидными связями, существенно превышает экспериментально определенные величины $\Phi_{\text{эксп}}$. Это различие подтверждает сделанный ранее вывод о том, что амидные связи в полиэлектролитных комплексах распределены существенно неравномерно, и структуру поликомплексов ПАК — олигомер, а также ПАК — ПЭИ при промежуточных степенях превращения в реакции амидирования можно представить как чередование последовательностей амидных и солевых связей.

Результаты определения мольных долей олигомеров, связанных с ПАК амидными связями, при различных θ

ПАК — ТЭТА			ПАК — ТЭПА			ПАК — ТЭТА			ПАК — ТЭПА		
θ	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{рв}}$									
15	28	48	15	30	56	28	55	73	30	61	83
20	41	60	18	42	63	34	60	81	35	72	88
24	47	66	26	57	78	40	75	87	40	78	95

Таким образом, из представленных данных следует, что осуществление химических реакций в полиэлектролитных комплексах приводит к получению новых полимерных композиций, обладающих повышенной термической и химической стабильностью.

При малых степенях превращения в реакции образования межмакромолекулярных амидных связей образуются частично сплитые водонабухающие ПЭК, в которых «спивки» представляют собой достаточно протяженные последовательности амидных связей. Это определяет особенности поведения и отличие физико-химических свойств сплитых полиэлектролитных комплексов от свойств известных ионообменных материалов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. С. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., А17, 2637, 1975.
2. В. С. Комаров, В. Б. Рогачева, А. А. Беззубов, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б18, 784, 1976.
3. К. М. Саладзе, А. Б. Пацков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
4. Д. Бэйли, Методы химии белков, «Мир», 1965, стр. 271.
5. Г. С. Либинсон, Физико-химические свойства карбоксильных катионитов, «Наука», 1969, стр. 58.
6. Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник, Успехи химии, 38, 1257, 1969.
7. Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитриенко, Сб. Термодинамика ионного обмена, «Наука и техника», 1968, стр. 178.

**STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYMER-POLYMER AMIDES**

Komarov V. S., Bogatcheva V. B., Zezin A. B.

Summary

The products of inter-macromolecular reaction of the formation of amide bonds that takes place in solid polyelectrolyte complex (PEC) of polyacrylic acid and linear polyethylenimine have been studied. It has been shown that chemical reactions in PEC lead to the formation of new polymer compositions having higher thermal stability. At small degrees of conversion the partly cross-linked water-swelling PEC are formed where the «cross-links» are long enough sequences of amide bonds.