

11. Гиллебрандт В. Ф., Лендаль Э. Г., Брайт Г. А., Говман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966, с. 324.
12. Pitts J. J. J. Fire and Flammability, 1972, v. 3, № 1, p. 51.
13. Колодов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 156.

Новополоцкое отделение
 ОНПО «Пластполимер»
 Научно-исследовательский институт
 физико-химических проблем
 Белорусского государственного
 университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
 30.VII.1981

УДК 541.64:547.391.1

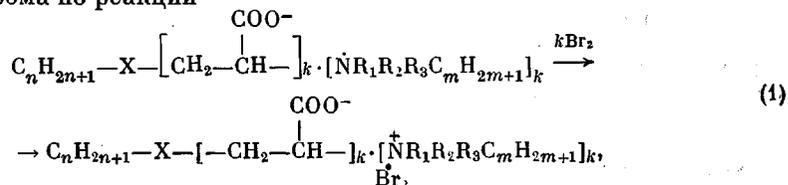
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ БРОМАДДУКТОВ ДЛИННОЦЕПочечНЫХ ТЕТРААЛКИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ТЕЛОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Мильгром А. Е., Шубенкин Н. Г., Бронштейн Л. М.,
 Тивоненкова В. К., Чеголя А. С.*

Известны попытки изучения возможности придания волокнам анти-микробного действия путем растворения в их массе галогенов или образования комплексов галоидов с третичной аминогруппой модифицированных волокон [1, 2]. Однако относительно устойчивыми оказались лишь комплексы иода с некоторыми типами волокон, в то время как иод является дефицитным и дорогим продуктом.

В этой связи представлялось целесообразным исследовать возможность получения достаточно устойчивых антимикробных препаратов, включающих более доступный галоген бром, используя в качестве основы длинноцепочечные тетраалкиламмониевые соли (ТАС) теломеров и полимеров акриловой кислоты, содержащие пятикоординационный атом азота.

Исследования показали, что бромаддукты тетраалкиламмониевых солей могут быть получены из растворов ТАС при добавлении эквимольного количества брома по реакции



где X = $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ или O (при n=0).

Процесс бромирования изучали методом потенциметрического титрования на милливольтметре рН-340 с платиновым электродом ЭТПЛ-01 М.

На рис. 1 представлены кривые потенциметрического титрования ряда ТАС (кривые 1—4), а также кривая изменения потенциала чистого метанола при добавлении раствора брома (кривая 5). Как видно из рисунка, величина потенциала полученных соединений довольно высока и практически не отличается от потенциала раствора элементарного брома в метаноле (U=0,85 В), а также незначительно отличается от потенциала раствора брома той же концентрации в воде (U=0,91 В).

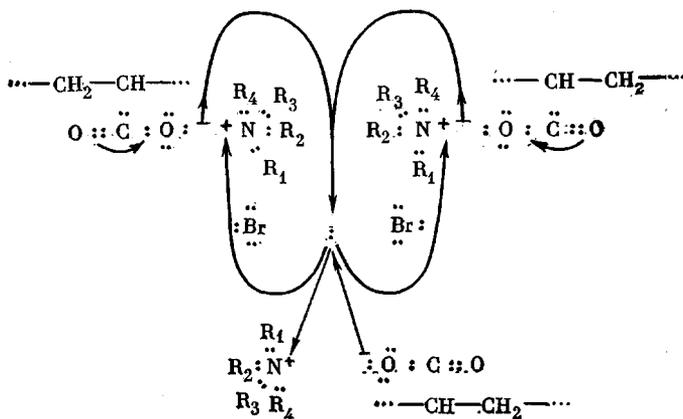
Характер кривых мало зависит от строения тетраалкиламмониевых солей, однако для всех ТАС скачок потенциала происходит задолго до прибавления эквимольного количества брома. Так, для N-децилпиперидиниевой соли теломера акриловой кислоты на основе фракций спиртов C₇—C₉ (кривая 1) скачок потенциала наблюдается при добавлении 25% от эквимольного количества брома, для N-цетилбензилпиперидиниевой соли того же теломера (кривая 2) — при добавлении 33%, для N-цетилдиметилоксиэтиламмониевой соли (кривая 3) — при добавлении 20%, а для N-октаде-

Антимикробные свойства бромаддуктов ТАС

Бромаддукт	Диаметр зоны подавления роста бактерий, мм	
	патогенного стафилококка	патогенной кишечной палочки
$(C_6-C_8)Alk-CH(OH)-[CH_2-CH(COO^-)]_{8,5} \cdot [N^+(C_6H_5CH_2)C_{16}H_{33}]_{8,5} \cdot 1 \cdot Br_2$	16	2
$(C_6-C_8)Alk-CH(OH)-[CH_2-CH(COO^-)]_{8,5} \cdot [N^+(C_6H_5CH_2)C_{16}H_{33}]_{8,5} \cdot 2 \cdot Br_2$	25	4
$(C_6-C_8)Alk-CH(OH)-[CH_2-CH(COO^-)]_{8,5} \cdot [N^+(C_{10}H_{21})]_{8,5} \cdot 1,3 \cdot Br_2$	40	10
$(C_6-C_8)Alk-CH(OH)-[CH_2-CH(COO^-)]_{8,5} \cdot [N^+(C_2H_4OH)(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_{8,5} \cdot 1,1 \cdot Br_2$	47	6
$C_7H_{15}-CH(OH)-[CH_2-CH(COO^-)]_{3,8} \cdot [N^+(C_6H_5CH_2)(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_{3,8} \cdot 1 \cdot Br_2$	48	30
$[-CH_2-CH(COO^-)]_k \cdot [N^+(C_6H_5CH_2)(CH_3)_2C_{15}H_{37}]_k \cdot 1 \cdot Br_2$	30	16

цилдиметилбензиламмониевой соли полиакриловой кислоты (кривая 4) — при добавлении 10% брома.

Очевидно, в случае любой ТАС точка эквивалентности соответствует образованию комплексов, где Br₂ является центром координации, ответственным за перераспределение электронной плотности нескольких звеньев, например трех.



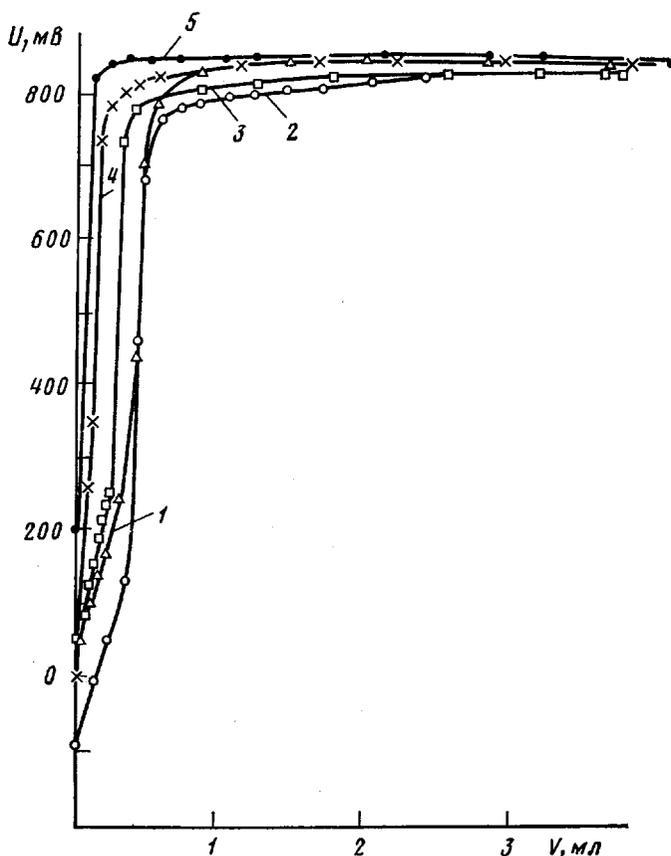


Рис. 1. Потенциометрическое титрование N-децилпиперидиниевой (0,000192 M) (1), N-децилбензилпиперидиниевой (0,000121 M) (2) и N-децилдиметилоксиэтиламмониевой (0,000152 M) (3) солей теломера акриловой кислоты на основе фракций спиртов C₇-C₉ и N-октадецилдиметилбензиламмониевой соли полимера акриловой кислоты (0,000192 M) (4), а также кривая изменения потенциала метанола при добавлении 0,86 M раствора Br₂ в 0,15 M раствор KBr в метаноле (5)

Природа растворителя, исследуемого для приготовления растворов Br₂ и ТАС (метанол или хлороформ) не влияет на положение скачка потенциала. Однако в точке эквивалентности процесс образования комплекса не заканчивается. В результате могут быть получены бромодукты с различным содержанием брома в зависимости от условий комплексообразования.

Очевидно, скачок потенциала на кривых потенциометрического титрования обусловлен появлением комплексов.

С точки зрения электронного строения образование комплексов с бромом можно, вероятно, объяснить следующим образом. Под влиянием полярной связи O⁻-N⁺ происходит поляризация молекулы брома. Одновременно имеет место смещение неподеленной пары электронов от атома кислорода, несущего избыточный отрицательный заряд, на d-орбитали электронодефицитного атома брома и соответственно с отрицательно поляризованного атома брома к положительно заряженному четвертичному аммониевому иону. В целом происходит обобществление электронов и делокализация электронной плотности в системе. Иллюстрацией этого процесса может служить приведенная выше схема.

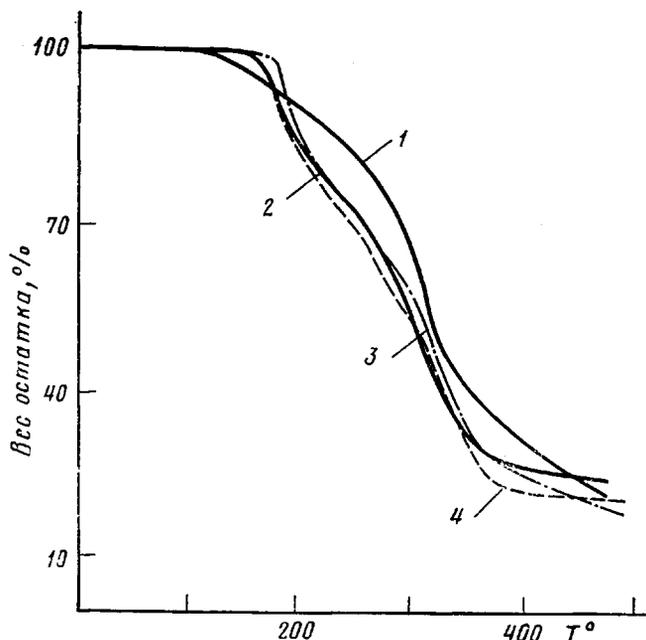


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ N-цетилбензилпиперидиниевой соли теломера акриловой кислоты на основе фракций спиртов C_7-C_9 (1) и ее бромаддуктов с содержанием брома 1 (2) и 2 молекулы на каждую связь O-N (3), а также бромаддукта N-цетилдиметилбензиламмониевой соли теломера акриловой кислоты на основе октилового спирта с одной молекулой брома на звено (4)

На рис. 2 приведены данные термогравиметрического анализа ряда бромаддуктов и исходной ТАС. Из рисунка (кривые 1–3) видно, что бромаддукты являются стабильными веществами. Они обладают несколько более высокой термической устойчивостью по сравнению с исходной солью. Температура начала разложения бромаддуктов не зависит от строения ТАС (кривые 2 и 4), но определяется количеством связанного брома. Так, при увеличении содержания брома (кривые 2 и 3) наблюдается рост термостойкости.

Очевидно, увеличение термической устойчивости бромаддуктов по сравнению с исходными ТАС обусловлено тем, что за счет некоторой делокализации электронной плотности в системе при образовании комплексов происходит уменьшение полярности связи кислород – азот. Это, как известно [3], приводит к повышению стабильности связи. Вероятно, разложение бромаддуктов начинается с выделения летучего брома, что подтверждается характером кривых: резким уменьшением веса образцов при нагревании выше температуры начала разложения.

Антимикробные свойства некоторых бромаддуктов, определенные по методике [4], приведены в таблице.

Как видно из приведенных данных, полученные нами устойчивые бромаддукты ТАС обладают выраженным антимикробным действием. Соединения сочетают устойчивость и термостабильность с достаточно высоким значением окислительного потенциала, превышающим значение потенциала раствора элементного йода ($U=0,75$ В). Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность применения высокомолекулярных соединений этого типа в качестве специфических мягких окислителей с целью расширения спектра воздействия производных ТАС на патогенную микрофлору.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мознач В. О. Соединения пюда с высокополимерами. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Морин Б. П., Кряжев Ю. Г., Роговин Э. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 8, с. 1463.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 120.
4. Вольф Л. А., Меос А. Н. Волокна специального назначения. М.: Химия, 1971, с. 156.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
23.VIII.1981

УДК 541.64:532.72

САМОДИФфуЗИЯ ТОЛУОЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА И УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

Маклаков А. И., Серебrenникова Т. А.

В работе [1] предложен новый вариант теории свободного объема для описания процессов диффузии в растворах полимеров. Теория является универсальной в том смысле, что позволяет аналитически описать температурные и концентрационные зависимости коэффициентов само- и взаимной диффузии как макромолекул, так и малых молекул.

Имеются работы [2], в которых сравниваются экспериментальные данные по взаимной диффузии в растворах полимеров с результатами предлагаемой теории. Однако в ней непосредственно получены выражения

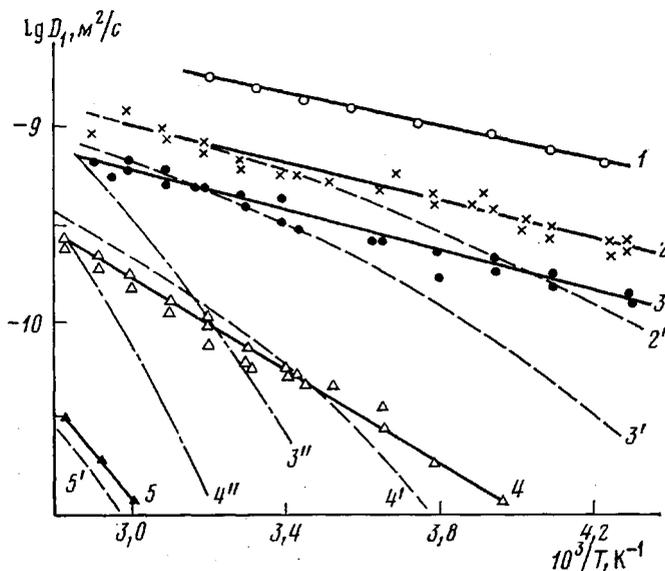


Рис. 1. Температурные зависимости D_1 молекул толуола в растворах ПС при весовой доле растворителя $\omega_1=1,0$ (1); 0,77 (2, 2'); 0,61 (3, 3', 3''); 0,41 (4, 4', 4''); 0,20 (5, 5'). Кривые 1-5 - экспериментальные; 2'-5' - рассчитанные по уравнению (1); 3'', 4'' - по уравнению (6)