

УДК 541.64:543.422

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1995 г. Р. Ю. Макушка*, В. В. Памедитите*, З. К. Шалавеене*, В. В. Яслайтене**

* Вильнюсский университет
2006 Вильнюс, ул. Наугардукос, 24

** Институт химии Литвы
2600 Вильнюс, ул. Гоштакутас, 48

Поступила в редакцию 03.10.94 г.

Структура полидиметиламиноэтилметакрилата, полимерных четвертичных солей аммония на его основе и привитых сополимеров полидиметиламиноэтилметакрилата с ПММА и ПС изучена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ПМР высокого разрешения. Было установлено, что степень кватернизации полимерных четвертичных солей аммония можно оценить обоими методами – по соотношению сигналов N-алкильных протонов в аммониевой и аминной группах в ПМР-спектрах и по соотношению интенсивностей линий уровней 1s азота аммониевой и аминной групп в фотоэлектронных спектрах. Детально проанализированы линии фотоэлектронов уровней 1s углерода, кислорода и азота изученных полимеров. Установлено, что при взаимодействии частично кватернизованных полимерных четвертичных солей аммония с персульфатом калия часть аминных групп полимера окисляется, а персульфат калия распадается, образуя сульфатные анионы, которые практически полностью вытесняют одновалентные противоионы.

Катионные полимеры, в том числе полимерные четвертичные соли аммония (ПЧСА), нашли довольно широкое применение в практике [1, 2]. ПЧСА синтезируют двумя основными методами – полимеризацией мономерных ЧСА или алкилированием полимеров, содержащих третичные аминогруппы. В последнем случае получаются частично кватернизованные ПЧСА.

Недавно нами было установлено, что частично кватернизованные ПЧСА образуются и при взаимодействии полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) с персульфатом калия. Если взаимодействие персульфата калия с ПДМАЭМА или ПЧСА происходит в средах, содержащих виниловые мономеры, создаются условия для синтеза привитых гидрофильных сополимеров [3, 4], свойства которых (растворимость, гидрофильно-липофильный баланс, поверхностная активность и т.д.) зависят от условий синтеза. Механизм полимеризации в водных растворах ПЧСА радикальный [4], однако ход реакций, а также структура промежуточных соединений и конечных продуктов выяснены пока не полностью. В настоящей работе структуру синтезированных таким способом катионных полимеров изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии ПМР высокого разрешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

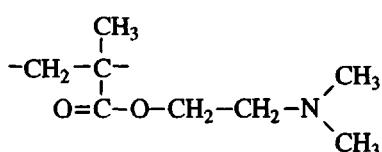
ПДМАЭМА, ПЧСА на его основе и привитые сополимеры синтезировали по методике [3, 4]. В

настоящей работе в качестве ПЧСА использовали ПДМАЭМА, частично или полностью алкилированный бромистым пропилем (ПДМАЭМА · БП). ПМР-спектры 4 - 5%-ных растворов полимеров (в некоторых случаях полимерных гелей) в CDCl_3 или D_2O снимали на спектрометре "TESLA BS-587A" (80 МГц) при 303К. Внутренним стандартом служили гексаметилдисилоксан или натриевая соль trimetilsilylpropionysulfokisloty. Фотоэлектронные спектры полимерных пленок, полученных нанесением растворов полимеров на стекла для оптической микроскопии, снимали на спектрометре "ESCALAB MKII", который работал в режиме постоянной энергии пропускания. В качестве источника рентгеновских лучей использовали анод $\text{MgK}\alpha$; в аналитической камере поддерживали давление 1.3×10^{-7} Па. Шкалу энергий калибровали по линии уровня 1s углерода углеводородов (285.0 эВ). Элементный состав полимеров (в процентах) рассчитывали по относительной интегральной интенсивности линий соответствующих фотоэлектронов. Для количественного анализа спектров использовали следующие факторы относительной чувствительности: C1s = 0.25, N1s = 0.42, O1s = 0.66, S2p = 0.54, Br3d = 0.83. Эти факторы, которыми нас обеспечила фирма-изготовитель спектрометра, для большинства элементов (в том числе для C, O, N, Br, S) совпадают с факторами элементной чувствительности, указанными в монографии [5]. Относительная погрешность определения элементного состава ~3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено [4], что при полимеризации виниловых мономеров в водных средах ПДМАЭМА или частично кватернизированных ПЧСА образуются полимеры, не растворимые ни в воде, ни в органических растворителях. Было сделано предположение, что продукты полимеризации представляют собой привитые сополимеры, основная цепь которых – аминоакрилатные звенья. Синтезированные сополимеры набухают, образуя прозрачные гели, во многих растворителях, растворяющих виниловые полимеры. Оказалось, что такие полимерные гели, полученные в CDCl_3 , дают хорошо разрешенные ПМР-спектры.

На рис. 1 представлены ПМР-спектры ПДМАЭМА, ПДМАЭМА · БП и привитых сополимеров ПДМАЭМА-ПММА. В спектре ПДМАЭМА



содержатся сигналы, которые можно отнести [6] к резонансу протонов в группах $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2.3 м. д.), $=\text{N}(\text{CH}_2)-$ (2.5 м. д.) и $-\text{O}(\text{CH}_2)-$ (4.1 м. д.). В частично алкилированном продукте того же полимера кроме указанных выше сигналов появляются новые сигналы при 3.65 и 3.8 м. д.; их мы относим к протонам в группах $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ и $=\text{N}^+(\text{CH}_2)-$. В спектрах полимерных гелей доминирующими становятся сигналы протонов звеньев MMA ($-\text{OCN}_3$ при 3.6 м. д. и $-\text{CH}_2-$ при 1.9 м. д.), хотя при небольшом избытке звеньев MMA над аминоакрилатными звеньями видимыми остаются и сигналы N-метильных, а также N-метиленовых протонов (кривая 3). Сигнал оксиметильной группы (3.6 м. д.) перекрывает сигнал протонов $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, поэтому расчет состава сополимера по интегральной доле оксиметильных протонов в ПМР-спектре является неточным. Тем не менее очевидно (кривая 4), что звенья MMA составляют подавляющую часть макромолекул таких сополимеров, которые получены в реакционных средах, содержащих MMA в 25 - 50-кратном избытке. Именно такие условия синтеза реализуются при использовании ПЧСА в качестве компонента инициирующей системы [4]. Расчет состава сополимера по количеству азота подтвердил, что аминоакрилатные звенья обычно составляют небольшую часть макромолекул – всего 5 - 15 мол. %.

Интересно, что после прививки небольшого количества MMA выявились различия в интенсивностях сигналов N-метиловых и N-метиленовых протонов. Вместо острого пика сигнала протонов $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, который наблюдается в спектрах ПДМАЭМА и частично кватернизированных ПЧСА, в спектрах привитых сополимеров

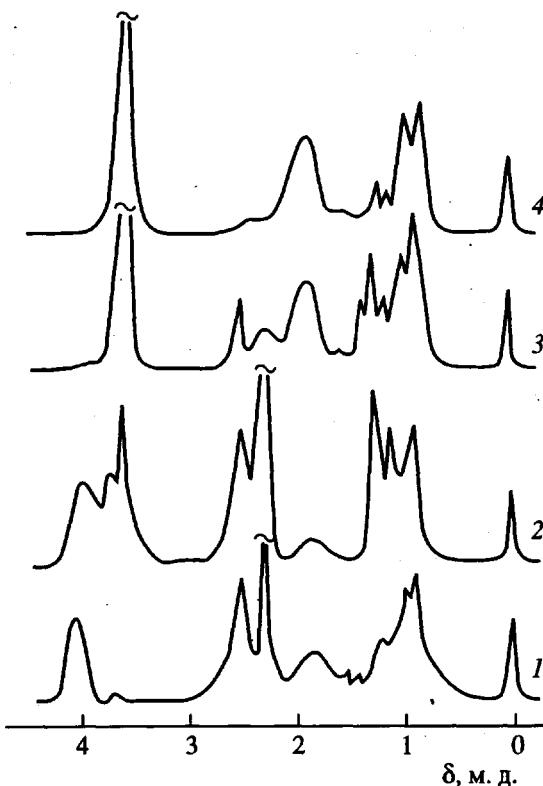


Рис. 1. Спектры ПМР ПДМАЭМА (1), ПДМАЭМА · БП (степень кватернизации 40%) (2) и привитых сополимеров ПДМАЭМА-ПММА (3, 4) в CDCl_3 . Количество звеньев MMA в составе сополимера 45 (3) и 92 мол. % (4).

фиксируется линия с небольшим овальным повышением. Как известно, такие сигналы свойственны протонам, находящимся в основной цепи макромолекулы. Сигнал $=\text{N}(\text{CH}_2)-$ при этом остается практически неизменным. Эти результаты дают основание предположить, что во время реакции прививки N-алкильные группы претерпевают какие-то изменения.

Было установлено, что спектры полимерных гелей в дейтерированном хлороформе и спектры тех же полимеров в смеси $\text{CDCl}_3 : \text{D}_2\text{O} = 9 : 1$ сильно различаются (рис. 2). Так, в ПМР-спектрах, снятых в хлороформе, явно видны лишь сигналы, которые зависят от протонов, входящих в звенья MMA (0.9; 1.8 и 3.6 м. д.) или стирола (1.4; 1.8; 6.5 и 7.0 м. д.), тогда как в смеси растворителей появляются сигналы при 2.9 и 3.6 м. д., которые можно отнести соответственно к протонам групп $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и $=\text{N}(\text{CH}_2)-$. Это можно объяснить единственным образом: конформация изучаемого полимера в хлороформе такова, что аминоакрилатные звенья маскируются звеньями другого типа. Подобный эффект возможен лишь в растворах привитых или блок-сополимеров. Например, "невидимыми" в хлороформе были окси-

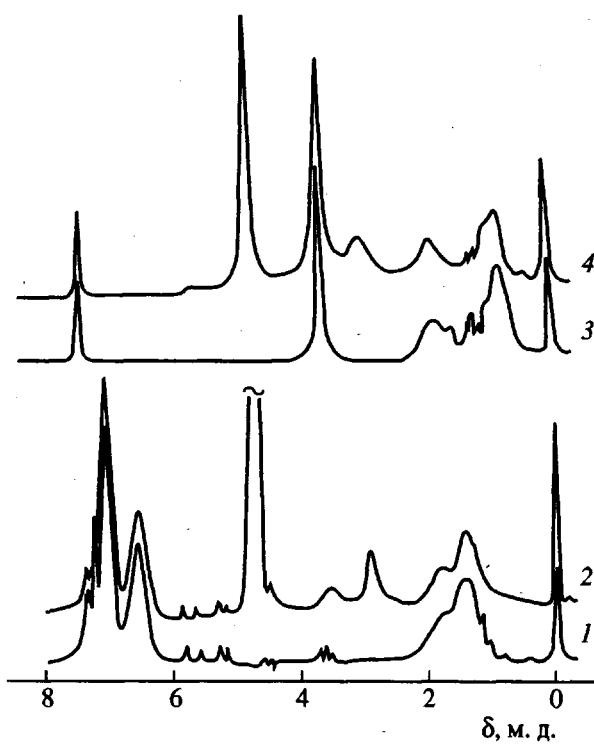


Рис. 2. Спектры ПМР привитых сополимеров ПДМАЭМА-ПС (1, 2) и ПДМАЭМА-ПММА (3, 4) в CDCl_3 (1, 3) и в смеси $\text{CDCl}_3 : \text{D}_2\text{O} = 9 : 1$ (2, 4). Количество привитых звеньев 85 (1, 2) и 92 мол. % (3, 4).

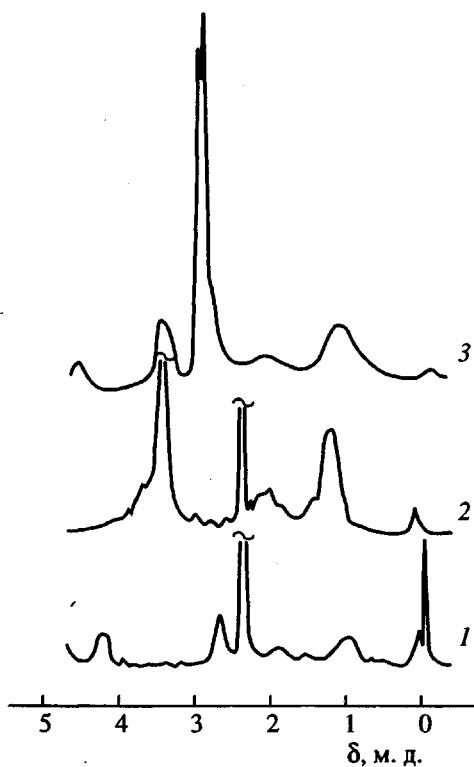


Рис. 3. ПМР-спектры ПДМАЭМА (1), ПДМАЭМА · БП (2) и ПДМАЭМА · ПСК (3) в D_2O .

этиленовые протоны звеньев гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в спектрах привитых сополимеров ПГЭМА-ПС [7]. Говоря об исследуемых полимерах, можно предположить, что звенья ПММА или ПС несовместимы с основной цепью; последняя плохо сольватируется хлороформом. Вода, естественно, преимущественно сольватирует аминоакрилатные звенья, они разрыхляются и становятся "видимыми". Таким образом, эти спектры доказывают, что изучаемые полимеры имеют структуру привитых сополимеров. Кроме того, маскирование отдельных блоков звеньев возможно лишь тогда, когда сетка сшивки макромолекул, если она есть, относительно редкая и сегменты макромолекул подвижные.

Было установлено, что сигналы N-метиловых и N-метиленовых протонов в аммониевом катионе смещены в сторону слабого поля на 0.7 - 1.3 м. д. по отношению к таковым в третичной аминной группе. Сигналы протонов $=^{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ появляются при 2.9 - 3.6 м. д., а протонов $=^{\text{N}}(\text{CH}_2)-$ при 3.2 - 3.8 м. д. (рис. 3). Положение этих сигналов зависит от применяемого растворителя, N-алкильного заместителя и особенно от противоиона при аммониевой группе. Влияние противоиона, видимо, можно объяснить меняющимися условиями сольватации N-алкильных групп в зависимости от окружения аммониевого катиона. В ПЧСА с противоионом брома (ПДМАЭМА · БП) сигнал $=^{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ появляется при 3.5 м. д., а сигнал $=^{\text{N}}(\text{CH}_2)-$, вероятно, "прячется" в левом крыле данного сигнала. В ПМР-спектре этой же ПЧСА с персульфатным противоионом (ПДМАЭМА · ПСК) в области 2.9 - 3.5 м. д. появляются два сигнала. Возможно, что менее интенсивный из них (3.5 м. д.) относится к группе $=^{\text{N}}(\text{CH}_2)-$, хотя не исключено, что это сигнал групп $=^{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$, у которых как противоион остался Br^- . В спектрах частично кватернизированных ПЧСА появляются сигналы протонов и аминной, и аммониевой групп (рис. 1, кривая 3). По соотношению их интенсивностей можно приблизительно оценить степень кватернизации полимеров. К сожалению, сигнал протонов $=^{\text{N}}(\text{CH}_2)-$ частично перекрывается сигналом протонов $-^{\text{O}}-\text{CH}_2-$, поэтому ошибка определения степени кватернизации достигает 10%.

Хотя РФЭС представляет собой метод анализа поверхности твердого вещества [5], тем не менее, если полимерные пленки однородные, он может быть применен и для исследования свойств самого вещества. Проанализировав спектры полимерных материалов, можно определить, какие элементы составляют вещество, каково их соотношение и в каком окружении (в какой функциональной группе) они находятся [5].

В настоящей работе были детально проанализированы линии уровней 1s углерода, кислорода и азота, уровней 2s серы и уровней 3d брома в спек-

ктрах ПДМАЭМА, ПДМАЭМА · БП, продукта его взаимодействия с персульфатом калия (ПДМАЭМА · ПСК) и привитых сополимеров. Спектры РФЭС некоторых образцов были записаны под различными углами регистрации фотоэлектронов (335° и 315°). Существенных различий между спектрами, полученными под разными углами, не замечено. Это означает, что элементный состав полимеров практически не зависит от глубины слоя, т.е. полимерные образцы однородны (по крайней мере в поверхностном слое толщиной 30 - 50 Å).

Спектры уровней $1s$ углерода состоят из двух хорошо разрешенных линий (рис. 4). Линия с большим значением энергии связи, несомненно [8], соответствует углероду в группе $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ (288.5 - 289.0 эВ). Линия спектра углерода с меньшим значением энергии связи оказалась асимметричной, а ее ширина позволяет предположить, что имеется несколько видов химического окружения углеродных атомов. Известно [8], что энергия связи фотоэлектронов уровней $1s$ углерода в группе $-\text{O}-\text{CH}_2-$ равна 286.7 эВ. Эта линия в спектрах изучаемых полимеров не разрешена. Видимо, на нее накладывается линия фотоэлектронов углерода групп $=\text{N}-\text{CH}_2-$ и $=\text{N}-\text{CH}_3$ (около 286 эВ), которую в некоторых случаях можно фиксировать экспериментально в виде бугра на правом крыле основной линии углерода. Интенсивность линии фотоэлектронов алифатических углеродов (285.0 эВ) в разных образцах различается, и главное, она всегда выше той, которую следует ожидать из стехиометрии элементов в макромолекулах. Это может быть предопределено несколькими причинами. Во-первых, поверхность исследуемых пленок может быть более или менее загрязнена углеводородами из-за оседания паров масла, которые попадают в спектрометр из вакуумных насосов. Во-вторых, под воздействием энергии фотоэлектронов макромолекулы ПЧСА могут претерпевать разные превращения, в том числе и с отщеплением полярных заместителей. При этом, естественно, поверхностный слой образца должен относительно обогащаться углеродом. Вторая причина кажется более весомой, так как зафиксировано, что каждое последующее повторение анализа того же самого образца, выдержанного в вакуумной камере несколько дней, приводит к увеличению интенсивности линии $1s$ углерода. В связи с этим количественный анализ полимеров по линиям уровней $1s$ углерода практически невозможен. По той же причине линия уровней $1s$ углерода не может быть основной для сравнения интегральных интенсивностей линий различных элементов и тем самым для расчета стехиометрии элементов в звеньях полимеров. Для этой цели наиболее подходящей оказалась линия азота.

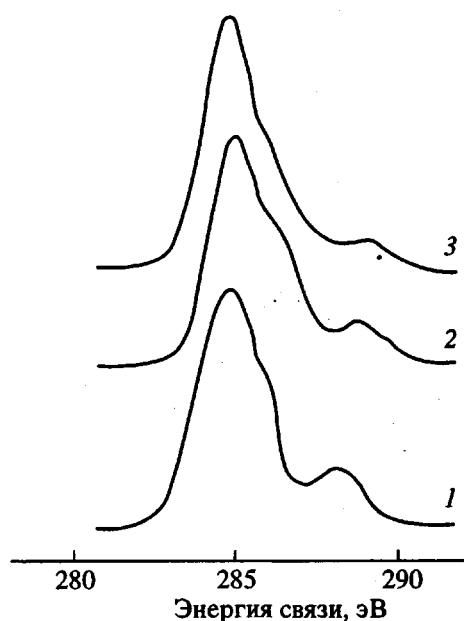


Рис. 4. Спектры РФЭС уровней $1s$ углерода ПДМАЭМА (1), ПДМАЭМА · ПСК (2) и привитого сополимера ПДМАЭМА-ПММА (3).

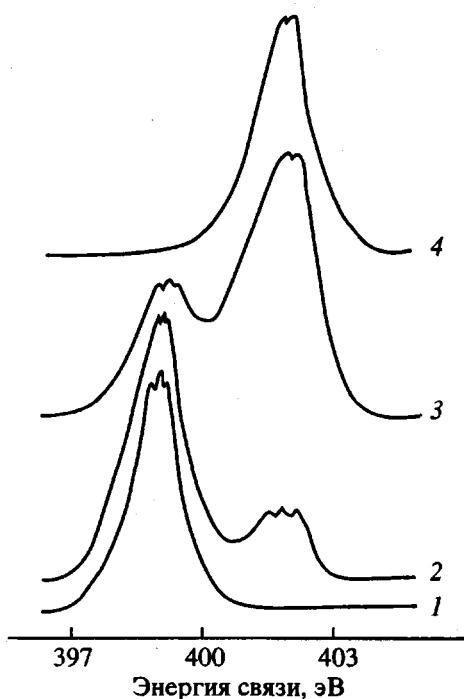


Рис. 5. Спектры РФЭС уровней $1s$ азота ПДМАЭМА (1), ПДМАЭМА · ПСК (3), частично (2) и полностью (4) кватернизованных ПДМАЭМА · БП.

Энергия связи уровней $1s$ азота в спектре ПДМАЭМА приблизительно равна 399 эВ, тогда как в спектре полностью кватернизованный ПЧСА - около 402 эВ (рис. 5). В спектрах частично кватернизованных полимеров появляются

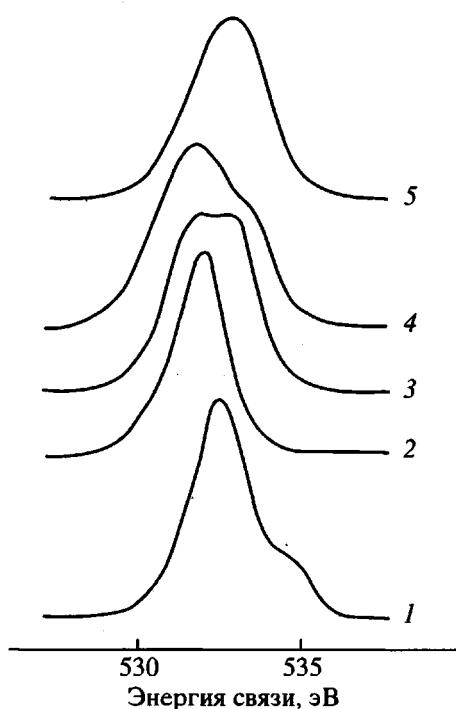


Рис. 6. Спектры РФЭС уровней $1s$ кислорода персульфата калия (1), сернокислого калия (2), ПДМАЭМА (3), ПДМАЭМА · ПСК (4) и привитого сополимера ПДМАЭМА-ПММА (5).

обе линии, а соотношение их интенсивностей соответствует степени кватернизации. При взаимодействии ПДМАЭМА или частично кватернизованных полимерных солей с персульфатом калия интенсивность линии, соответствующей аммониевому катиону, увеличивается. Например, в аммониевые группы частично кватернизованных ПЧСА входят 18% всех атомов азота, после взаимодействия того же полимера персульфатом калия – около 65% и, наконец, после выдержки этого соединения при 373 К – около 80% всех атомов азота. Известно [3], что персульфат калия, связанный с ПЧСА, распадается значительно быстрее, чем свободный. Данные настоящей работы указывают на то, что радикалы, образующиеся при распаде персульфата калия, окисляют третичные аминогруппы. При этом, видимо, образуются аммониевые катион-радикалы [9], которые малоустойчивы. Они либо гибнут при взаимодействии с другими радикалами, либо перегруппируются [4]. Несомненно, что именно аммониевые катион-радикалы являются причиной образования привитых макромолекул.

Было установлено, что линии уровней $1s$ кислорода сильно зависят от химического окружения этого элемента (рис. 6). Так, спектр фотоэлектронов уровней $1s$ кислорода персульфата калия состоит из двух частично разрешенных линий (532.5 и 534.5 эВ), тогда как аналогичный спектр

сернокислого калия – из одной (532.0 эВ). Это, вероятно, можно объяснить тем, что все атомы кислорода в анионе SO_4^{2-} энергетически мало различаются (резонансное перераспределение электронной плотности между связями $=\text{S}=\text{O}$ и $\equiv\text{S}-\text{O}-$ в анионе). В таком резонансе не участвуют перекисные атомы кислорода персульфата калия, что позволяет фиксировать их собственную линию фотоэлектронов при 534.5 эВ. Соотношение интегральных интенсивностей линий при 532.5 и 534.5 эВ приблизительно равно четырем, что подтверждает сказанное выше.

Из спектра уровней $1s$ кислорода ПДМАЭМА (рис. 6, кривая 3) можно сделать вывод о наличии в молекуле кислородных атомов двух типов (линии при 532.0 и 533.5 эВ), при этом относительное содержание кислорода в разном химическом окружении равно 1 : 1. Линия с меньшим значением энергии связи соответствует кислороду в карбонильной группе [8], с большим – кислороду в группе $\equiv\text{C}-\text{O}-$. Спектр уровней $1s$ кислорода ПДМАЭМА · БП аналогичен описанному выше. В продукте взаимодействия ПЧСА и персульфата калия (ПДМАЭМА · ПСК) интенсивность линии при меньшей энергии связи повышается. Можно предположить, что рост интенсивности этой линии обусловлен прикреплением к полимеру ионов SO_4^{2-} (в виде противоионов), которые образуются при взаимодействии ПЧСА и персульфата калия. Фиксировать линию перекисных атомов кислорода в этом спектре не удается. Это еще раз подтверждает, что персульфат калия при взаимодействии с ПДМАЭМА (или ПЧСА) распадается очень быстро и, видимо, полностью.

Спектр уровней $1s$ кислорода привитого сополимера ПДМАЭМА-ММА широкий и, как следует ожидать, скрывает несколько индивидуальных линий, которые близки между собой и поэтому неразрешимы.

Энергия связи уровней $2p$ серы сернокислого калия и всех изученных полимеров составляет 168 - 168.8 эВ, а персульфата калия – 169.5 эВ. Такой значительный химический сдвиг от присущей этому элементу энергии связи свидетельствует о том, что атомы серы во всех изученных пленках находятся в высшей степени окисления. Это доказывает, что конечные продукты распада персульфата калия в результате реакции окисления-восстановления представляют собой сульфатные анионы.

Линия фотоэлектронов, выбитых из уровня $3d$ брома, фиксируется при 67.5 эВ. При взаимодействии частично кватернизованный ПЧСА с персульфатом калия практически все анионы Br^- заменяются анионами SO_4^{2-} . Количество анионов Br^- в продукте этого взаимодействия в ~25 раз меньше, чем атомов азота. Имея в виду, что око-

ло 65% всех атомов азота входят в аммониевые группы, можно предположить, что только около 6% всех аммониевых групп полимера в качестве противоиона имеют Br^- .

Относительное количество атомов серы в продуктах взаимодействия ПЧСА и персульфата калия достигает 60 - 70% от количества атомов азота. Это означает, что практически все аммониевые группы полимера формируют ионную связь с серосодержащими анионами. Относительное количество атомов серы в привитых сополимерах значительно ниже (около 10% от общего количества атомов азота). Линии уровней 1s азота в спектре привитых сополимеров слабые, однако очевидно, что аммониевых групп в этих полимерах по сравнению с продуктом взаимодействия ПЧСА и персульфата калия меньше (всего 40 - 45% от количества всех атомов азота). Можно предположить, что в присутствии мономера реакции окисления третичных аминогрупп частично подавляются, так как образующиеся сульфатные анион-радикалы в первую очередь взаимодействуют с мономерами. Возможно, что растущие цепи быстро обрываются (концентрация радикалов в реакционной среде должна быть очень высокой, так как весь персульфат калия распадается через 10 - 20 мин [3]), и часть олигомерных цепей (а тем самым и сульфатных групп) теряется при осаждении и переосаждении продукта привитой полимеризации.

Таким образом, использование спектроскопических методов позволило установить, что при взаимодействии частично кватернизованных ПЧСА с персульфатом калия часть аминных групп полимера окисляется, а персульфат калия распадается, образуя сульфатные анионы, которые практически полностью вытесняют одновалентные противоионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986.
2. Seymour R.B. // Polym. News. 1990. V. 15. № 4. P. 124.
3. Памедитите В.В., Макушка Р.Ю., Баэрас Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 130.
4. Pamedytite V. Дис. ... д-ра хим. наук. Вильнюс: Вильнюсский университет, 1993.
5. Practical Surface Analysis / Ed. by Briggs D., Seah M.P. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1990. V. 1. P. 437.
6. Аскаров М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: ФАН, 1977. С. 118.
7. Ito K., Masuda Y., Shintani T., Kitano T., Yamashita Y. // Polym. J. 1983. V. 15. № 4. P. 443.
8. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / Под ред. Ивина К. М.: Химия, 1980. С. 102.
9. Guo X.Q., Qiu K.Y., Feng X.D. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 3. S. 577.

Structure of Polymeric Quaternary Ammonium Salts and of the Derived Copolymers

R. Yu. Makushka*, V. V. Pameditite*, Z. K. Shalaveene*, and V. V. Yasulaitene**

* Vilnius University
ul. Naugarduko 24, Vilnius, 2006 Lithuania

** Institute of Chemistry
ul. Goshtauto 48, Vilnius, 2600 Lithuania

Abstract – Structure of poly(dimethylaminoethyl methacrylate), polymeric quaternary ammonium salts derived from this polymer, and of graft copolymers of poly(dimethylaminoethyl methacrylate) with PMMA and PS was examined using X-ray photoelectron spectroscopy and high-resolution ^1H NMR. It was found that the degree of quaternization of polymeric quaternary ammonium salts may be evaluated by both methods, viz., by the ratio between the signals due to N-alkyl protons in ammonium and amine groups in ^1H NMR spectra and by the ratio between the intensities of the lines of 1s levels of nitrogen of ammonium and amine groups in XPS spectra. For the polymers examined, 1s lines of carbon, oxygen, and nitrogen in XPS spectra were analyzed in detail. It was established that, when partially quaternized polymeric quaternary ammonium salts interact with potassium persulfate, some amine groups of the polymer are oxidized, whereas potassium persulfate decomposes and forms sulfate anions, which almost completely replace monovalent counterions.