

УДК 541.64.532.77

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОНИТРАТА N,N-ДИАЛЛИЛ-N-ЦЕТИЛАМИНА И В ГРЕБНЕОБРАЗНОМ ПОЛИМЕРЕ НА ЕГО ОСНОВЕ¹

© 1997 г. Е. В. Рогожина*, С. А. Купцов**, Yu. Lindaу***, Т. Г. Мурзабекова*,
Д. А. Топчиев*, Р. В. Тальрозе*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119435 Москва, ул. М. Пироговская, 1

***Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther Universität
06108 Halle-Wittenberg, Mühlforste, 1, Germany

Поступила в редакцию 26.12.96 г.

Принята в печать 18.02.97 г.

Осуществлен синтез гидронитрата N,N-диаллил-N-цетиламина и гребнеобразного полимера на его основе. Методами оптической поляризационной микроскопии, ДСК и РСА в водных растворах мономера обнаружено существование двух слоевых структур, одна из которых – ламелярного типа. Определены температурные и концентрационные области их существования и построена фазовая диаграмма системы гидронитрат N,N-диаллил-N-цетиламина–вода. В полученном методом радикальной циклополимеризации полимере также обнаружены слоевые структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы круг структурноупорядоченных полимеров существенно расширился в результате появления различных мезоморфных структур, включая жидкокристаллические полимеры и мезофазы. К числу широко известных систем, характеризующихся высоким уровнем надмолекулярного порядка, относятся и блок-сополимеры различного химического строения (многобуквенные полимерные матрицы), в которых возникновение порядка является следствием микрофазового расслоения [1–3].

Наряду с этим в последнее время начал развиваться и другой структурный подход, в рамках которого относительно “старая” концепция микрофазового расслоения сочетается с развитием молекулярного дизайна, позволяющего включать в состав одной и той же макромолекулы группы различной химической природы. Последнее дает возможность регулировать липофильно-липофобный баланс в полимерной системе и стимулировать появление в блоке структурного порядка, в основе которого лежат принципы лиотропного мезоморфизма. В этой связи следует упомянуть гребнеобразные производные поли(метакрилоил)-L-лизинов [4, 5], иономеры различного строе-

ния [6, 7], полимер-коллоидные комплексы с ионными [8, 9] и водородными связями [10–13].

Цель настоящей работы заключалась в применении указанного подхода к длинноцепочечным ионогенным производным N-замещенных полидиаллиламинов, в частности к гидронитрату полидиаллилцетиламина.

Выбор указанной системы был продиктован следующими причинами. Во-первых, исходный мономер гидронитрат N,N-диаллил-N-цетиламина, по своей химической природе относящийся к классу катионогенных амфилинов [14], является, по нашему мнению, перспективной моделью для исследования лиотропного мезоморфизма в низкомолекулярной системе и полимерной системе, полученной на ее основе в результате радикальной циклополимеризации.

Во-вторых, в результате систематического исследования реакций циклонейной радикальной полимеризации представительной группы мономерных четвертичных солей диаллилового ряда – N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов, а также гидратов указанных алкиламинов были разработаны кинетические основы [15], позволяющие регулировать соответствующие полимеризационные процессы. Вместе с тем доступность сырья при синтезе указанного ряда мономеров и возможность широко варьировать размер и химическую природу N-алкильного заместителя в молекуле мономера также стимулировали наш интерес к этим системам. Изложенные выше причины

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09535а) и гранта Немецкого научного общества (DFG). Рентгеноструктурные исследования выполнены по программе “Университеты России”.

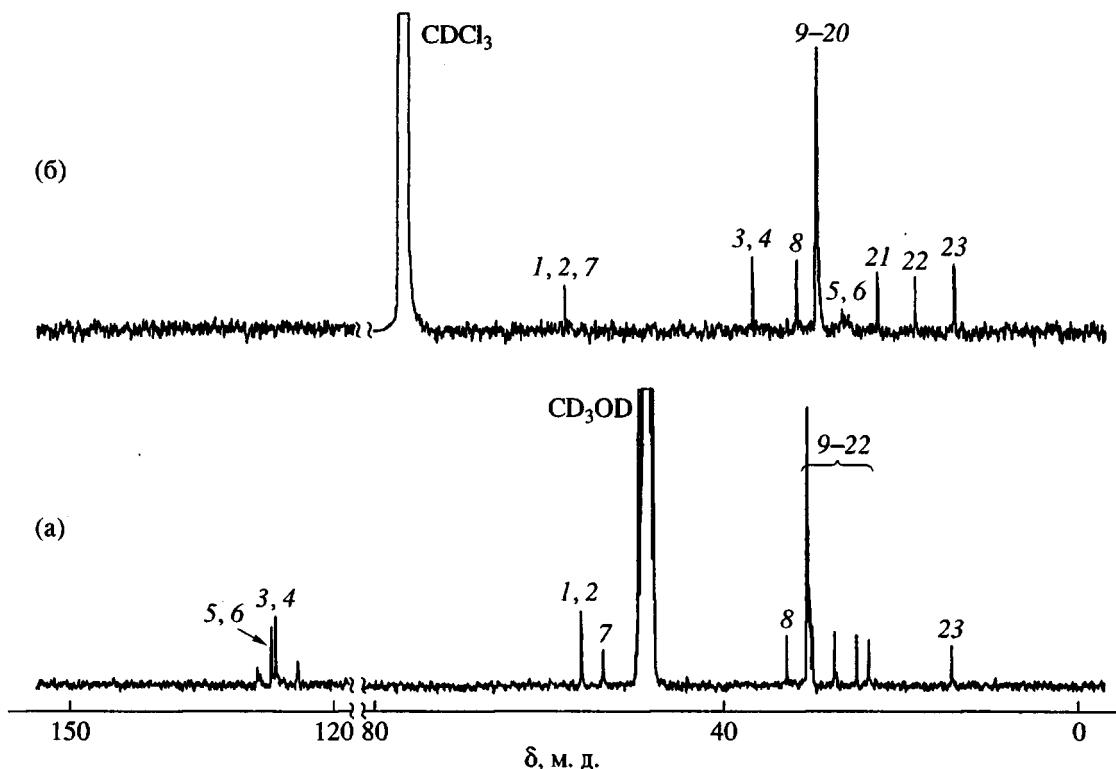
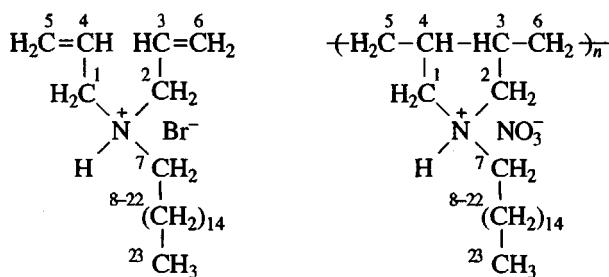


Рис. 1. Спектры ЯМР ¹³С гидробромида ДАЦА (а) и гидронитрата ПДАЦА (б).

послужили основанием специального изучения процессов структурообразования в водном растворе мономера и в полимерной системе, полученной в процессе его циклонейной радикальной полимеризации, на примере первого представителя длинноцепочечных ионогенных производных N-замещенных полидиаллиламинов – гидронитрата поли-N,N-диаллил-N-цетиламина и соответствующего мономера



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диаллиламин (ДАА) ("Aldrich") абсолютировали однократным перемораживанием под вакуумом ($p = 4$ Па). Гидробромид N,N-диаллил-N-цетиламина (ДАЦА) получали алкилированием ДАА цетилбромидом, взятым в избытке 10 мол. %, при смешении амина с 60%-ным раствором алкилирующего агента в ацетоне. Реакцию вели в ва-

куумированной стеклянной ампуле при 90°C в течение 25 ч. Продукт выделяли двукратной перекристаллизацией реакционной смеси из диэтилового эфира. Выход продукта составил 60% от теоретического. Полученное вещество охарактеризовано данными элементного анализа (C = 62.67%, H = 11.00%, N = 3.80%). Идентификацию продукта проводили по спектру ЯМР ¹³С (рис. 1а). В области 120–130 м. д., отвечающей атому С при двойных связях аллильных заместителей [16], в спектре присутствуют два интенсивных сигнала C-3, 4 и C-5, 6 (126.8 и 127.3 м. д. соответственно). В области 50–60 м. д., характерной для атома С при связи C–N, наблюдается сигнал такой же интенсивности при 56.2 м. д. (C-1, 2), и сигнал вдвое меньшей интенсивности при 53.8 м. д. (C-7). В спектре также присутствует сигнал 14.2 м. д., соответствующий C-23 метильной группы и набор сигналов в области 20–35 м. д., свидетельствующий о наличии в структуре соединения метиленовой цепи длиной более четырех единиц (C-8–22). Мономер представляет собой легкокристаллизующуюся соль с температурой плавления 62°C.

B⁻-ионы, входящие в состав мономерной соли, могут служить источником ингибиции в условиях радикальной циклополимеризации, поэтому для удаления B⁻ проводили обмен противоиона. При взаимодействии гидробромида ДАЦА с нитратом серебра в этаноле получили гидронитрат ДАЦА. Вещество охарактеризовано данными

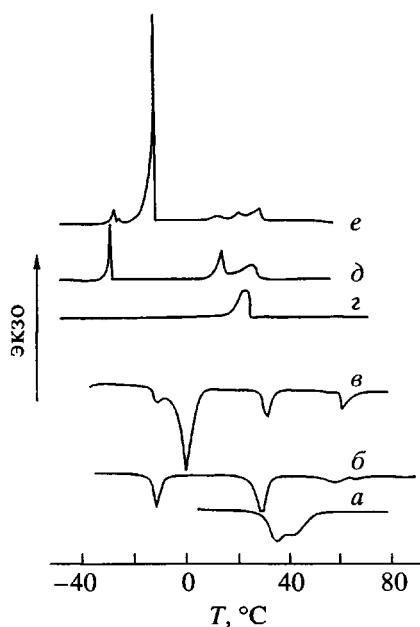


Рис. 2. Кривые ДСК гидронитрата ДАЦА (*a*, *г*) и систем гидронитрат ДАЦА–вода состава 80 : 20 (*b*, *д*) и 40 : 60 (*в*, *е*), полученные в режиме нагревания (*a*, *б*, *в*) и охлаждения (*г*, *д*, *е*).

элементного анализа (C = 66.29%, H = 11.86%, N = 7.62%, Br = 0.80%). Соль плавится при температуре 43°C и проявляет склонность к переохлаждению.

Радикальную циклополимеризацию гидронитрата ДАЦА проводили в смеси мономер : вода, содержащей 43 мас. % мономера ($c = 2$ моль/л), при 35 и 60°C. В качестве инициатора использовали персульфат аммония ($c = 5 \times 10^{-3}$ моль/л). Реакцию вели в течение 30 ч в вакуумированной стеклянной ампуле. По окончании реакционную смесь помещали в избыточное количество ацетона. Для выделения полимера смесь нагревали на водяной бане до кипения ацетона, затем проводили декантацию горячего раствора с выпавшего в виде осадка полимера. Выделившийся полимер переосаждали ацетоном из раствора в хлороформе. Реакция идет с низким выходом, составляющим 4 мас. % при 60°C и 12 мас. % при 35°C. Значения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n полимеров, определенные методом обратной эбулиоскопии, составляют 6.8×10^3 при 60°C и 2.5×10^4 при 35°C.

Спектры ЯМР ^{13}C мономеров и полимера получали на ЯМР спектрометре MSL-300 ("Bruker"). Термическое поведение мономера, его смесей с водой и полимера изучали методом ДСК ("Mettler TA 4000"). Рентгеновские измерения осуществляли на установке ДРОН-3.0 ($\text{Cu}K_{\alpha}$, Ni-фильтр, съемка на просвет). Изучение оптических текстур проводили при температурах выше комнат-

ной с использованием оптического микроскопа POLAM L-312 с нагревательным столиком RNMK-05 (Boetius). Для определения тепловых эффектов конденсации растворителя над раствором полимера использовали прибор ИТЕК (Knauf).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и фазовое поведение системы гидронитрат ДАЦА–вода

Известно, что соли моно- и дизамещенного диаллиамина представляют собой класс водорасстворимых мономеров, способных в принципе участвовать в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации по механизму циклополимеризации [15]. Наиболее подробно изучены процессы циклической полимеризации таких мономеров в системах с относительно "короткими" N-алкильными заместителями (метил- и этил-радикалы). Введение длинноцепочечного заместителя, такого как цетильный радикал, должно существенно менять свойства этих систем, переводя их в разряд катионогенных амфилидов [14]. В этом случае растворимость соли в воде и ее способность к полимеризации в водном растворе в значительной степени определяется тенденцией к образованию лиотропных мезофаз и возможностью проведения циклополимеризации в организованной среде.

Как отмечено выше, сами по себе гидробромид и гидронитрат диаллициламина представляют собой кристаллизующиеся вещества, проявляющие тенденцию к полиморфным превращениям и к переохлаждению, о чем свидетельствует форма пика на кривых ДСК, приведенных в качестве примера для гидронитрата ДАЦА при нагревании и охлаждении (рис. 2, кривые *a*, *г*). Введение уже небольших количеств воды (до 20 мас. %), способствующее ярко выраженной гидратации кристаллов соли, существенным образом оказывается на фазовом поведении системы в целом, что отражается в резком понижении температуры плавления соли и появлении новых пиков на кривых ДСК. Этот эффект усиливается по мере увеличения общего содержания воды в системе (рис. 2, кривые *б*, *в*).

Как видно из рис. 2, при общем содержании амфилического мономера в системе от 10 до 70 мас. % на кривых ДСК, полученных в режиме нагревания (кривая *в*), в области низких температур наблюдаются два перехода (T_1 и T_2). Переход T_2 смещается в область более низких температур по мере увеличения содержания мономера и исчезает для смеси мономер : вода = 80 : 20 (мас. %) (кривая *б*). Переход T_1 сохраняется во всем исследованном интервале составов, причем величина T_1 ($-12.0 \pm 0.6^\circ\text{C}$) практически не изменяется.

По аналогии с хорошо известными представлениями о существовании в системах амфи菲尔-вода связанной воды и воды с растворенным в ней амфи菲尔ом [17] можно предположить, что переход T_2 отвечает плавлению кристаллов льда с растворенным в нем амфи菲尔ом, исчезающих при определенном составе смеси. Величина удельной энталпии плавления такого льда, полученная из анализа экспериментальных данных, составляет 290 Дж/г.

Выше T_2 на кривых ДСК смесей всех исследованных составов, полученных в режиме нагревания, также наблюдаются два дополнительных пика T_3 (30°C) и T_4 (60°C), положения которых на температурной шкале слабо зависят от состава. Общая картина зависимостей температур фазовых переходов от состава смесевой композиции, полученных в режиме нагревания, приведена на рис. 3.

Данные оптической поляризационной микроскопии, полученные при нагревании образцов смесей с содержанием мономера 5–95 мас. %, которые приведены на фазовой диаграмме (рис. 3, кривая 5), в целом хорошо согласуются с данными ДСК, относящимися к фазовому переходу T_3 и плавлению кристаллов в смесях с содержанием мономера выше 80 мас. %.

Оптические наблюдения показывают, что в отличие от обычных лиотропных систем, смеси гидронитрат ДАЦА–вода проявляют ярко выраженную тенденцию к фазовому расслоению в интервале концентраций от 5 до 80 мас. % мономера. При комнатной температуре наряду с прозрачной оптически изотропной фазой в образце формируется сильно опалесцирующая фаза, обладающая оптической анизотропией и гелеподобной высокой вязкостью.

При температуре выше 30°C вязкость резко падает и начинается самопроизвольное течение с формированием текстуры “масляных бороздок”, положение верхней границы температурного интервала существования которой значительно понижается с ростом концентрации мономера (рис. 3, кривая 6). При этом текстура “масляных бороздок” исчезает, и система проявляет резкую склонность к образованию гомеотропной текстуры, нарушенной лишь в условиях деформирующего усилия. Следует отметить, что указанный текстурный переход фиксируется лишь оптически и не обнаруживается на кривых ДСК, полученных в режиме нагревания.

Для образцов смесей с содержанием мономера 80–95 мас. % текстура “масляных бороздок” не отмечалась, и при течении образца наблюдалась лишь нехарактеристическая анизотропная текстура с одновременной гомеотропной ориентацией в слое.

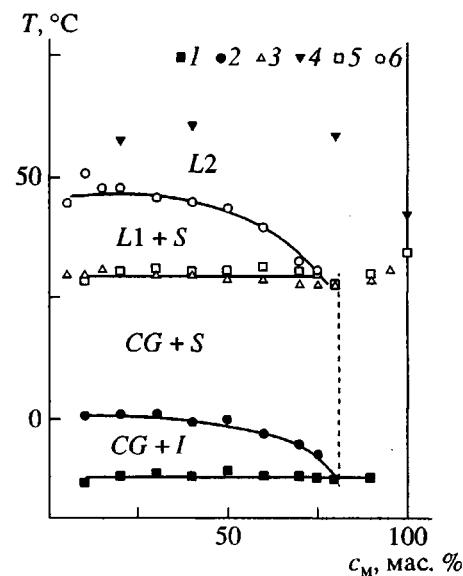


Рис. 3. Диаграмма состояний системы гидронитрат ДАЦА–вода. Температуры переходов, полученные по данным ДСК (1–4) и оптической поляризационной микроскопии (5, 6). CG — коагель, L_1 — оптически анизотропная ламелярная фаза, L_2 — оптически изотропная фаза со слоевым порядком, S — изотропная фаза водного раствора мономера, I — лед.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в смесевых композициях гидронитрата ДАЦА с водой формируются мезоморфные фазы различного типа, идентификацию которых проводили методом рентгенографического анализа. На рис. 4 приведены дифрактограммы исходного мономера ниже (кривая a) и выше температуры плавления (кривая e). Хорошо видно, что плавлению отвечает полное исчезновение набора широкоугловых рефлексов и появление диффузного гало. В то же время рефлекс в малых углах уширяется и смещается в область больших углов, что соответствует уменьшению межплоскостного расстояния d (33.5 \AA) при плавлении кристаллов до величины 30 \AA . Наличие этого рефлекса выше $T_{\text{пл}}$ служит указанием на существование элементов слоевой структуры, обусловленных сильным взаимодействием полярных частей молекул. Однако отсутствие каких-либо признаков оптической анизотропии не позволяет интерпретировать эту систему в рамках термотропного смектического мезоморфизма.

Введение воды в кристаллический мономер стимулирует появление широкого набора различных типов структур, существующих в разных температурных и концентрационных интервалах. Анализ фазовой диаграммы (рис. 3) указывает на то, что смесь мономер : вода состава 80 : 20 является в определенном смысле смесью характеристического состава ввиду отсутствия “несвязанной

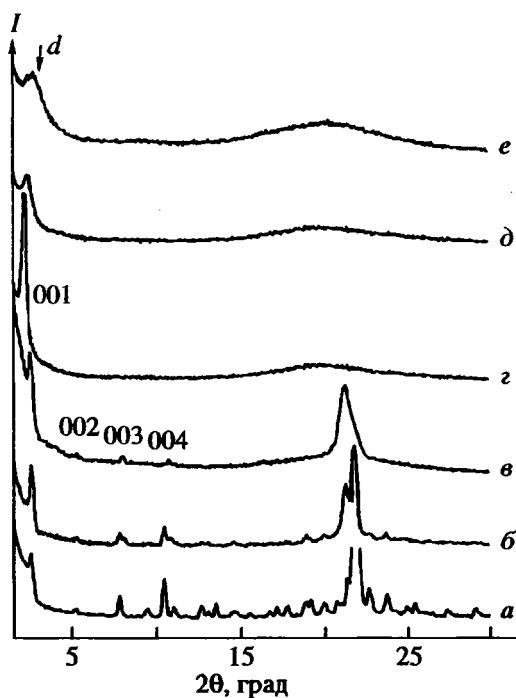


Рис. 4. Дифрактограммы гидронитрата ДАЦА при 20 (a) и 50°C (e), а также систем гидронитрат ДАЦА–вода состава 80 : 20 (b, d) и 60 : 40 (в, г) при 20 (a, б), 25 (в), 35 (г) и 50°C (e). Кривая в получена при охлаждении из фазы L2.

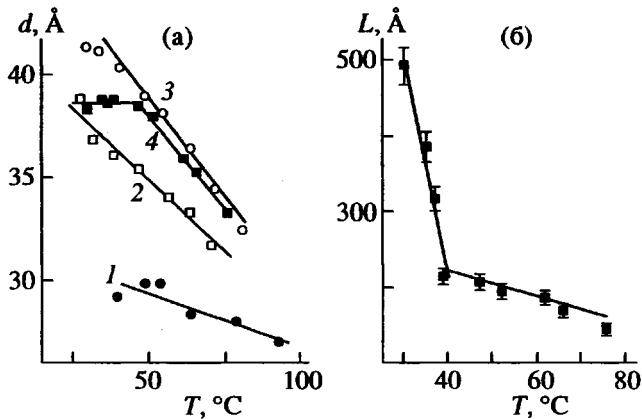


Рис. 5. Температурные зависимости размеров слоя (а) для гидронитрата ДАЦА (1) и систем гидронитрат ДАЦА–вода составов 90 : 10 (2), 80 : 20 (3) и 60 : 40 (4), а также областей корреляции (б) для системы гидронитрат ДАЦА–вода состава 60 : 40.

воды”, как это следует из данных ДСК и оптических наблюдений. Результаты рентгеновской дифракции, полученные для смеси такого состава, также приведены на рис. 4. При комнатной температуре (кривая б) выше перехода T_2 в смеси сохраняются основные признаки кристаллической

структурь мономера: четыре порядка отражения рефлекса типа (00l), обусловленных наличием “ионного” слоя в кристаллах [18, 19], и практически тот же набор рефлексов типа (hkl), хотя интенсивность широкоугловых рефлексов понижается, а их полуширина возрастает. Это указывает как на уменьшение размеров кристаллитов, так и на искажение самой кристаллической решетки. Образующуюся в этих условиях структуру следует, по-видимому, отнести к фазе коагеля [20], которая представляет собой микродисперсию кристаллов мономера в воде.

Плавление коагеля сопровождается исчезновением системы широкоугловых рефлексов с сохранением малоуглового рефлекса, который уширяется и смещается в область малых углов ($d = 41.5 \text{ \AA}$) (кривая д). Как и расплав мономера, смесь оптически изотропна. Толщина слоя в этой фазе довольно чувствительна к температуре и заметно снижается по мере ее роста (рис. 5а, кривая 3).

Следует отметить, что кристаллическая структура коагеля не зависит от состава смеси. Однако в системах, где концентрация мономера ниже 80 мас. % (в интервале от 20 до 70 мас. %) появляется новая оптически анизотропная фаза с текстурой “масляных бороздок”, которая существует между фазой коагеля и оптически изотропной фазой со слоевым порядком (рис. 3). При плавлении коагеля (30°C), как и в случае смеси состава 80 : 20, происходит исчезновение системы широкоугловых рефлексов с сохранением малоуглового, положение которого смещается в область малых углов ($d = 38.5 \text{ \AA}$), но интенсивность его значительно повышается (рис. 4, кривая г).

Таким образом, в широком интервале концентраций существуют две различные фазы слоевого типа, одна из которых (оптически анизотропная) подобна ламеллярной фазе лиотропного жидкого кристалла, тогда как вторая изотропна с оптической точки зрения. Следует также отметить, что ламеллярная фаза формируется в смесях с содержанием воды выше 20 мас. %. Здесь имеет место фазовое расслоение ввиду ограниченной растворимости мономера в воде, что приводит к существованию ламеллярной фазы, по-видимому, с водным раствором молекулярных агрегатов.

Положение малоуглового рефлекса, связанного с размером слоя, остается практически неизменным при изменении температуры в пределах ламеллярной фазы (рис. 5а, кривая 4), тогда как в оптически изотропной фазе размер слоя резко уменьшается по мере ее роста (рис. 5а, кривые 2, 3).

Пониженная растворимость исследуемого амфиfila относительно той, что наблюдается в случае обычных ПАВ [17, 20], обусловлена, с одной стороны, наличием при атоме N кроме длинного цетильного радикала двух аллильных заместителей, что может приводить к погашению заряда на-

азоте при сопряжении с аллильной системой и понижать электростатическое взаимодействие молекул воды с полярной головкой амфифилы. Другой причиной ее понижения является довольно объемный противоион, такой как NO_3^- , вносящий стерические затруднения для гидратации молекулы мономера.

Возвращаясь к структуре слоистых фаз, следует подчеркнуть, что как и в вопросе ограниченной растворимости, основные закономерности формирования слоевых структур в системе с аллильными заместителями при атоме азота существенно отличаются от известных для ламellarных фаз [17].

Во-первых, как уже отмечено выше, здесь существует оптически изотропная фаза (L_2), основным структурным признаком которой является слоевой порядок с аномальным падением толщины слоя с ростом температуры (рис. 5а, кривая 3) при практически неизменном размере областей корреляции (150–200 Å) (рис. 5б). Кроме того, размер слоя достигает насыщения уже при 20%ном содержании воды (рис. 6).

Что касается оптически анизотропной ламellarной фазы L_1 , то размер слоя в этом случае не меняется ни с изменением содержания воды в системе, ни с повышением температуры (рис. 5а, кривая 4), в то время как размер областей корреляции в фазе L_1 составляет 500 Å и резко падает с увеличением температуры (рис. 5б).

Характерным признаком смесей мономер–вода является их различное поведение при нагревании и охлаждении. На ДСК кривых нагревания смесей (в интервале 5–35°C) существует только один пик плавления (T_3), тогда как при охлаждении оптически изотропного раствора смеси состава 80 : 20 в той же области температур наблюдаются два фазовых перехода T_{3a} и T_{3b} . Пик кристаллизации T_{3b} следует, по-видимому, отнести к переходу изотропный раствор $\rightarrow L_2$, а пик при T_{3a} – переходу L_2 в коагель. Понижение температуры фазовых переходов в процессе охлаждения объясняется сильным переохлаждением смеси. При охлаждении смесей с содержанием воды выше 20% на кривых ДСК между переходами T_{3a} и T_{3b} имеется еще один переход – T_{3c} . Поскольку переход $L_1 \rightarrow L_2$ является структурным и, как уже отмечено выше, калориметрическим методом не фиксируется, переход при T_{3b} связан с образованием в данном интервале концентраций фазы, отличной от L_1 . Как следует из данных рентгенографического анализа, ниже температуры фазового перехода T_{3b} формируется еще одна слоевая структура с гексагональной упаковкой алкильных групп в слое – фаза геля [20] (рис. 4, кривая 6), существующая в интервале температур T_{3a} – T_{3b} . При температуре T_{3a} происходит переход гель \rightarrow коагель.

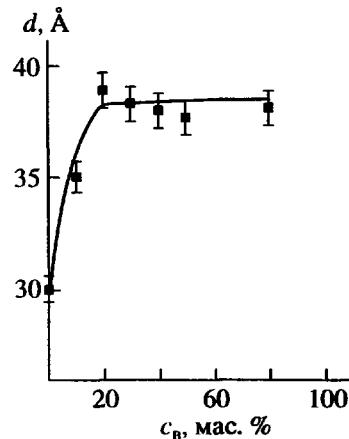


Рис. 6. Зависимость размеров слоя для системы гидронитрат ДАЦА–вода при 50°C.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей рассмотрим модель структуры слоя в ряду расплав мономера \rightarrow фаза L_2 при 50°C. В соответствии с рентгенографическими данными (рис. 6) переход от расплава мономера к системе гидронитрат ДАЦА–вода сопровождается ростом толщины слоя, что обусловлено включением воды в ионный слой. Однако увеличение содержания воды выше 20 мас. % не приводит к росту d , что хорошо коррелирует с данными ДСК о фазовом расслоении. При охлаждении смеси состава 80 : 20 наблюдается рост размеров слоя (рис. 5а, прямая 3). Вероятно, это связано с постепенным выходом части молекул воды, примыкающих к полярным головкам, в водную прослойку фазы L_2 и сближению ионной пары $\text{N}^+ \text{NO}_3^-$. Этот процесс приводит к дальнейшему сближению ионных пар из соседних слоев, что индуцирует кристаллизацию мономера в фазе коагеля и вытеснение воды в межкристаллитное пространство.

Причина формирования слоевой структуры L_1 (при нагревании) и фазы геля (при охлаждении) для смесей с содержанием мономера меньше 80% связана с фазовым расслоением, однако механизм этих процессов требует дальнейшего изучения.

Полимеризация гидронитрата ДАЦА и свойства полимера

Радикальная циклополимеризация гидронитрата ДАЦА в фазах L_1 и L_2 сопровождается существенным изменением спектра ЯМР ^{13}C исходного мономера (рис. 1б). Сигналы в области 120–130 м. д., характерные для атомов С в двойных связях аллильных заместителей при N исчезают, в то время как в области 35–40 м. д. возникает широкий сигнал, по положению близкий к сигналу в пирролидиновом кольце [21]. Приведенный

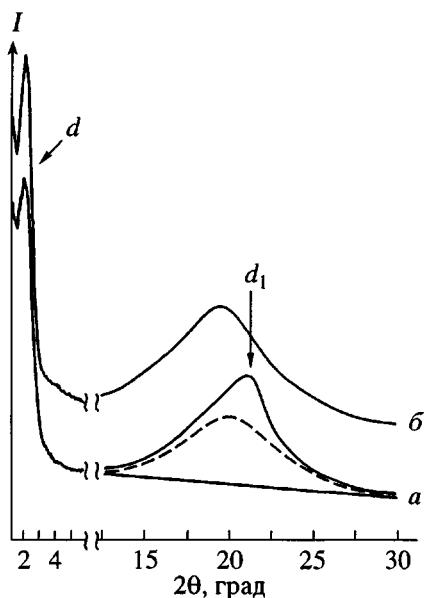


Рис. 7. Дифрактограммы гидронитрата ПДАЦА при 20 (а) и 55°C (б).

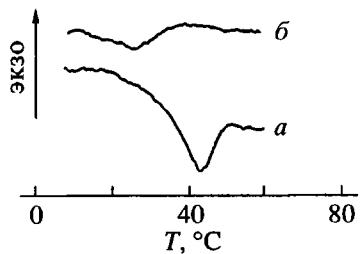


Рис. 8. Кривые гидронитрата ПДАЦА для первого (а) и второго (б) нагревания.

спектр служит однозначным доказательством образования полимера – гидронитрата поли-*N,N*-диаллил-*N*-цетиламина (ПДАЦА).

Исследование структуры полимера, синтезированного в фазе *L1* при 35°C, показало, что при 20°C на дифрактограмме порошкообразного образца, выделенного переосаждением из раствора, наблюдается один малоугловой рефлекс ($d = 41.5 \text{ \AA}$) и асимметричное аморфное гало в области больших углов рассеяния (рис. 7, кривая а). Анализ профиля аморфного гало приводит к выводу о том, что его асимметрия является следствием существования в области больших углов достаточно широкого рефлекса, отвечающего значению $d_1 = 4.19 \text{ \AA}$. По аналогии с хорошо известными данными о структуре гребнеобразных полиалкилакрилатов с длинными боковыми цепями [22], такое значение d_1 может соответствовать гексагональной слоевой упаковке боковых цетильных групп.

Оценка степени кристалличности, проведенная рентгенографическим методом, дает значение, равное 30%. Вместе с тем следует отметить, что полуширина рефлекса d_1 существенно больше, чем это известно для полиалкилакрилатов, что свидетельствует о значительной дефектности кристаллических областей.

На кривых ДСК, полученных в режиме нагревания, наблюдается один фазовый переход (рис. 8а) при 43°C, соответствующий исчезновению рефлекса в больших углах и восстановлению симметрии аморфного гало, что отвечает плавлению кристалла, образованного упаковкой боковых алкильных групп. При этом малоугловой рефлекс, указывающий на существование в полимере слоевой упаковки боковых цетильных заместителей, сохраняется и выше температуры плавления (рис. 7б).

Восстановление кристаллической структуры полимера при охлаждении из состояния с расплавленными боковыми цепями кинетически существенно затруднено, о чем однозначно свидетельствует совокупность кривых ДСК, приведенных на рис. 8. Повторное нагревание сопровождается резким понижением температуры энталпии плавления (рис. 8б), и лишь длительное выдерживание образца (порядка 20 дней) при комнатной температуре приводит к полному восстановлению исходной кривой ДСК, что свидетельствует о медленной кристаллизации полимера в указанных условиях.

Очевидно, что причину столь медленной и ограниченной кристаллизации полимера следует искать в специфике строения полимерной цепи как таковой и в его агрегатном состоянии выше температуры плавления. Во-первых, циклическое строение полимера, в котором пятичленные циклы соседних звеньев находятся в *транс*-конформации относительно цепи [21], может служить стерическим ограничителем более плотной упаковки боковых заместителей и, как следствие, низкой степени кристалличности. Во-вторых, ионный характер структуры в сочетании с относительно высокой жесткостью, задаваемой циклическими фрагментами, обеспечивают существование жесткой матрицы, в которой происходит плавление и кристаллизация боковых алкильных заместителей без изменения агрегатного состояния полимера в целом. Такая совокупность свойств позволяет рассматривать исследуемый полимер как систему с ярко выраженным микрофазовым расслоением, в которой полимерные и боковые цепи проявляют достаточную степень независимости с одновременным сильным взаимным влиянием. Последнее находит отражение в полном подавлении тенденции к кристаллической упаковке основных цепей, присущей, например, полидиметилдиаллиламмонийхлориду, и существенном понижении степени кристалличности при кристаллизации боковых групп.

Авторы выражают благодарность А.И. Реброву за проведение анализа ЯМР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer H., Poser S., Arnold M. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 18. № 3. P. 503.
2. Laus M., Bignozzi M.S., Angeloni A.S., Francescagli O., Galli G., Chiellini E. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. V. 261. P. 393.
3. Radzilowski L.H., Stupp S.I. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 26. P. 7747.
4. Шибаев В.П., Тальрозе Р.В., Карабанова Ф.И., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 3. С. 632.
5. Shibaev V.P., Tal'roze R.V., Karachanova F.I., Plate N.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 6. P. 1671.
6. Ujiie S., Iimura K. // *Chem. Lett.* 1990. № 6. P. 995.
7. Wang J., Meyer W.H., Wegner G. // *Acta Polymerica.* 1995. B. 46. № 3. S. 233.
8. Тальрозе Р.В., Моргун И.М., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 765.
9. Корниенко Е.В., Сычева Т.И., Купцов С.А., Безбородов В.С., Лебедева Т.Л., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 132.
10. Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.
11. Lebedeva T.L., Shandryuk G.A., Sycheva T.I., Bezborodov V.S., Tal'roze R.V., Plate N.A. // *J. Mol. Struct.* 1995. V. 354. № 1. P. 89.
12. Kato T., Frechet M.J. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 2. P. 360.
13. Bazuin C.G., Brandys F.A. // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. № 5. P. 970.
14. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988.
15. Кабанов В.А., Топчев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
16. Choon H.Do., Butler G.B. // *Polym. Prepr.* 1990. V. 31. № 2. P. 61.
17. Wenneström H., Lindman B. // *Phys. Reports.* 1979. V. 52. P. 1.
18. Busiko V., Corradini P., Vacatello M. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 6. P. 1033.
19. Arkas M., Yannakopoulou K., Paleos C.M., Weber P., Skoulios A. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 18. № 4. P. 563.
20. Winsor P.A. Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. London: Butterworths, 1950.
21. Топчев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 27. № 6. С. 473.
22. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.

Structure Formation in Aqueous Solutions of N,N-Diallyl-N-cetylamine Hydronitrate and the Related Comb-Shaped Polymer

E. V. Rogozhina*, S. A. Kuptsov**, Yu. Lindau***, T. G. Murzabekova*,
D. A. Topchiev*, and R. V. Tal'roze*

* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

** Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119435 Russia

*** Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther Universität,
06108 Halle-Wittenberg, Mühlforste, 1, Germany

N,N-diallyl-N-cetylamine was synthesized, and a comb-shaped polymer was prepared on its basis. Using optical polarizing microscopy, DSC, and X-ray diffraction, it was established that two layered structures, one of which is of the lamellar type, occur in aqueous solutions of the monomer. For these structures, the temperature and concentration regions were determined, and the phase diagram for the system N,N-diallyl-N-cetylamine–water was constructed. The layered structures were also found in the polymer prepared by radical cyclopolymerization.