

УДК 541.64:547.298.6

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПАРАМИ N,N-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

© 1998 г. Т. Л. Лебедева, Е. Д. Алиева, Н. И. Трухманова, Л. Е. Ледина,  
А. А. Гречников, В. Н. Перченко, Н. А. Платэ

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

Поступила в редакцию 02.12.97 г.  
Принята в печать 20.04.98 г.

Методами ИК-фурье-спектроскопии и квантовой химии исследовано взаимодействие паров N,N-диметилгидразина с рядом твердых поликарбоновых кислот с разной степенью внутримолекулярной ассоциации карбоксильных групп: полиакриловой кислотой, частично гидролизованными полималеиновым ангидридом и сополимером стирола с малеиновым ангидридом, а также полималеиновой кислотой. Показано, что при контакте твердой поликислоты с парами N,N-диметилгидразина происходит их взаимодействие, приводящее к необратимым изменениям поликислоты (ее ионизации и формированию молекулярных и ионных H-связанных комплексов с амином). При дальнейшем контакте измененной полимерной матрицы с парами N,N-диметилгидразина сорбция паров происходит обратимо. В ряду исследованных поликислот наибольшую сорбционную емкость имеет измененная полималеиновая кислота, обладающая максимальной степенью внутримолекулярной ассоциации карбоксильных групп.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии в растворах в органических растворителях таких полимерных карбоновых кислот, как ПАК и полиметакриловая (ПМАК) с низкомолекулярными третичными аминами образуются твердые H-связанные комплексы без переноса протона, но с переносом заряда, типа  $R_3N^{\delta+}\cdots H\cdots O^{\delta-}$ .

В то же время стабилизация внутримолекулярных водородных связей в таких полимерных карбоновых кислотах, как гомо- и сополимеры малеиновой и фумаровой кислот, а также легко гидролизующего малеинового ангидрида, приводит к образованию H-связанных комплексов с переносом протона типа  $RNH_3^+\cdots COO^-$  при их взаимодействии в органических растворителях с менее основными, чем третичные, первичными аминами [2].

Цель настоящей работы – изучение (методом ИК-фурье-спектроскопии) природы H-связывания в продуктах взаимодействия (в отсутствие растворителя) ряда твердых поликарбоновых кислот с разной степенью внутримолекулярной ассоциации карбоксильных групп (ПАК, частично гидролизованные сополимер стирола с малеи-

новым ангидридом (ГСТМ) и полималеиновым ангидридом (ППМА), полималеиновая кислота (ПМК), с парами N,N-диметилгидразина (ДМГ), содержащего третичную и первичную аминогруппы. Такая информация полезна в плане создания сорбентов, обладающих определенной емкостью по отношению к органическим аминам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАК получали радикальной полимеризацией свежеперегнанной акриловой кислоты ( $T_{кип} = 39^\circ\text{C}$  при 1.6 кПа) по методике [3]. Выделенную ПАК промывали бензолом и сушили в вакууме при  $95^\circ\text{C}$ .  $M_n = 8.0 \times 10^4$ . Найдено (вычислено), %: С 49.72 (50.00); Н 5.83 (5.56).

ГСТМ получали гидролизом сополимера стирола с малеиновым ангидридом (СТМ) ( $M_n = 7.0 \times 10^4$ ), синтезированного по методике [4]. Для этого смешивали нагретую до  $120^\circ\text{C}$  суспензию СТМ (0.1 моль/л) в 150 мл *n*-ксилола с нагретым до  $65^\circ\text{C}$  соответствующим количеством воды и выдерживали полученную смесь при постоянном перемешивании в течение 90 мин при  $80\text{--}82^\circ\text{C}$ . Затем смесь охлаждали, удаляли ксилольный слой,

а оставшийся водный слой, содержащий гидролизованный сополимер, высушивали в вакууме при 70°C. Степень гидролиза полученного ГСТМ определяли методом ИК-спектроскопии, согласно работе [5]. Для разных партий полимера она составила от 50 до 70%.

ГПМА получали радикальной полимеризацией предварительно перекристаллизованного из  $\text{CHCl}_3$  малеинового ангидрида ( $T_{\text{пл}} = 64^\circ\text{C}$ ) в присутствии 0.5 мас. % перекиси бензоила в качестве инициатора. Реакционную смесь термостатировали в стеклянных ампулах в токе аргона при 70°C в течение 48 ч. Полимер очищали переосаждением из  $\text{CHCl}_3$ .  $M_\eta = 2.0 \times 10^4$ . По данным ИК-спектроскопии степень гидролиза полученных образцов ГПМА составила от 30 до 50%.

ПМК получали дальнейшим гидролизом ГПМА. Для этого суспензию ГПМА в воде термостатировали при 75–80°C в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Затем полимер сушили в вакууме при комнатной температуре. По данным ИК-спектроскопии, полученная ПМК содержит около 10% недогидролизованных ангидридных звеньев.

ДМГ квалификации х. ч., хранящийся в запаянных ампулах, использовали без дополнительной очистки.

ИК-фурье-спектры снимали на спектрометре IFS-113v (фирма "Bruker", Германия). Образцы твердых полимерных кислот готовили в виде тонкого слоя на Si-пластинках испарением соответствующих 2%-ных растворов (ПАК и ПМК – в  $\text{H}_2\text{O}$ ; ГСТМ и ГПМА – ДМФА). Толщина полученных слоев 30–60 мкм.

Контакт полимерных пленок с насыщенными парами ДМГ осуществляли в эксикаторе (объемом 1 л), на дно которого помещали 1 мл ДМГ. Последующую десорбцию несвязанных или слабо связанных с полимерной матрицей молекул ДМГ проводили в токе сухого Ar в течение 40 мин.

Использовали весовой метод, основанный на применении кварцевых микровесов, представляющих собой кварцевый резонатор с нанесенным на его электроды слоем полимера. Изменение массы покрытия эквивалентно изменению резонансной частоты [6]. Основные параметры использованных резонаторов: материал электродов – золото; колебания – "сдвиг по толщине"; рабочая частота 16.5 МГц; массовая чувствительность около 1 Гц/нг. Резонатор включали в цепь высокочастотного генератора, частоту которого измеряли

серийным электронно-счетным частотомером РЧЗ-07-0002 с разрешением 1 Гц (что соответствует масс 10<sup>-9</sup> г).

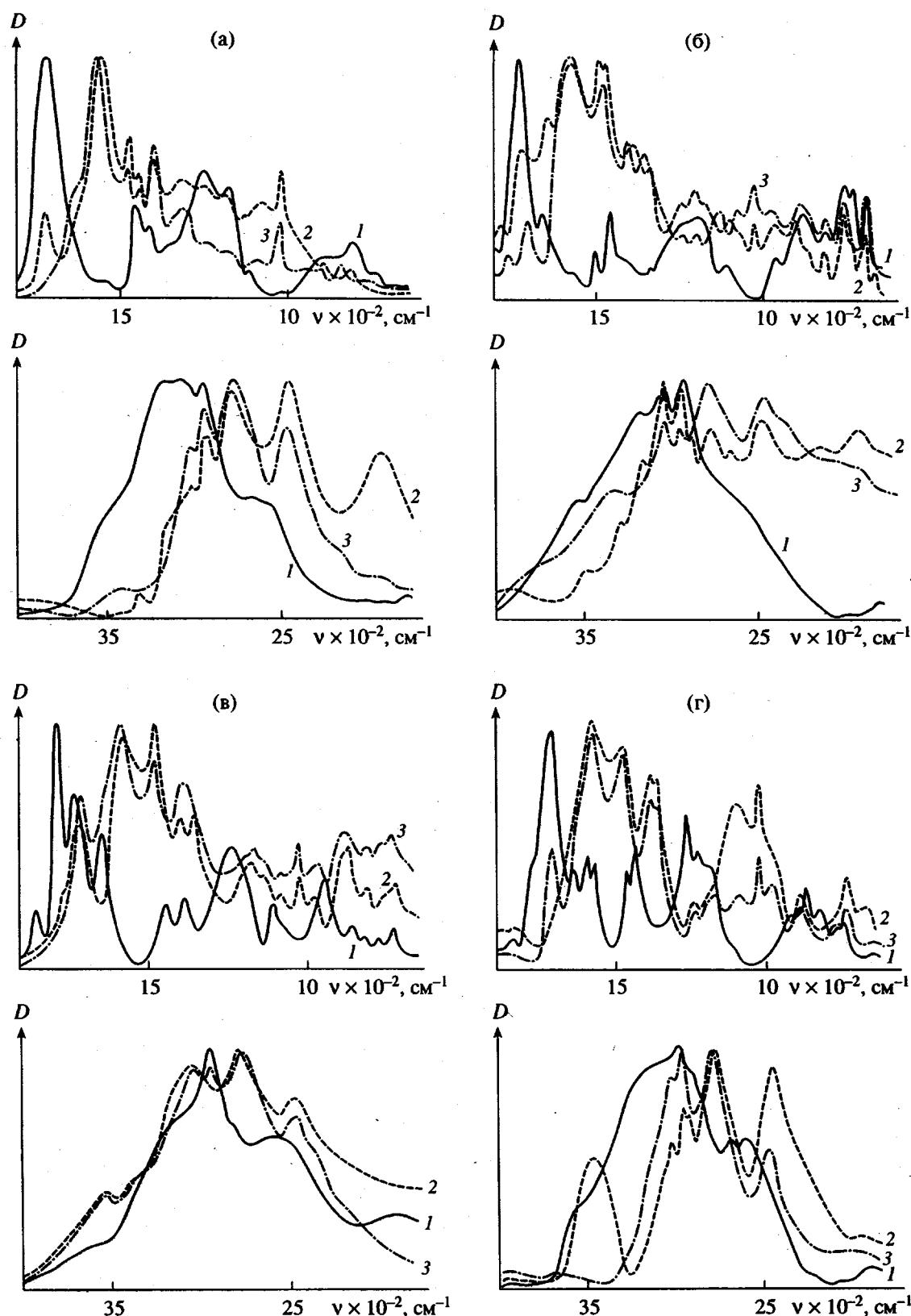
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-фурье-спектры твердых полимерных кислот и продуктов их взаимодействия с парами ДМГ. Видно, что уже после 3 мин контакта в спектрах полимерных матриц идентифицируются необратимые изменения: уменьшаются полосы  $\nu_{\text{OH}}$  (3600–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\nu_{\text{C=O}}$  (1800–1700  $\text{cm}^{-1}$ ) карбоксильных групп, а также полоса в области 1260–1200  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к межмолекулярным димерам этих групп [7]; появляются полосы карбоксилат-ионов ( $\text{COO}^-$  и  $[\text{COO}\cdots\text{H}\cdots\text{OCO}]^-$ ) и аммонийных катионов ( $\text{RNH}_3^+$  и  $\text{R}_3\text{NH}^+$ ), как свободных, так и Н-связанных, а также полосы внутренних колебаний ДМГ (табл. 1). Следовательно, взаимодействие ДМГ с поликислотами в отсутствие растворителя также приводит к образованию стабильных продуктов: Н-связанных комплексов и ионных пар (как Н-связанных, так и связанных только электростатически).

С увеличением времени контакта поликислоты с парами ДМГ вплоть до 15–20 мин количество продуктов взаимодействия растет (табл. 2), после чего практически не меняется (максимальное исследованное время контакта – 3 сут).

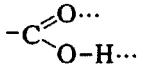
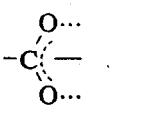
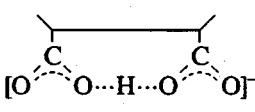
При этом ИК-фурье-спектр измененной полимерной матрицы (И) является суперпозицией двух спектров: спектра исходной поликислоты (К) и спектра продукта взаимодействия поликислоты с ДМГ (П). Таким образом,  $\Pi = \text{I} - x\text{K}$ , где  $x < 1$  – коэффициент вычитания, который по сути является долей исходной поликислоты в измененной полимерной матрице. Отсюда уже можно оценить степень модификации поликислоты:  $(1 - x) \times 100\%$ . Полученные данные представлены в табл. 2. Как видно, степень изменения ГСТМ в ряду поликислот минимальна. Это может быть связано со стерическими препятствиями, вызванными наличием в чередующихся звеньях полимера стирольных фрагментов.

Что касается остальных поликислот, то предельные степени их изменения близки. Разницу в начальных скоростях реакции можно объяснить присутствием в ГПМА и ПМК ангидридных циклов, которые ожесточают полимерную цепь и как бы разрывают полимерную матрицу, препятствуя ее компактизации за счет Н-связывания



**Рис. 1.** ИК-фурье-спектры ПАК (а), ГСТМ (б), ГПМА (в) и ПМК (г): 1 – исходная поликислота; 2, 3 – дифференциальные спектры (из спектра измененной поликислоты вычтены спектр исходной поликислоты) модифицированной поликислоты. Время контакта поликислоты с паром ДМГ 3 мин (2) и 3 сут (3). Приведенные спектры для удобства сопоставления имеют разную шкалу ординаты.

Таблица 1. Основные полосы в ИК-фурье-спектрах продуктов взаимодействия твердых поликислот с парами ДМГ после их контакта в течение 3 мин (3 сут)

Отнесение [7–13]	Частота, см <sup>-1</sup>			
	ПАК	ГСТМ	ГПМА	ПМК
ДМГ				
$\nu_{N-N}$	1023	1025	1025	1027
$\nu_{NH_2}$	...	3380	...	...
$\delta_{CH_3}$	(–)	(...)	(–)	(–)
		1385↓	1385↑	1376
	1365	1363	1365	1367
	1321↑	1321	1321↓	
$R_3NH^+$				
$\nu_{NH}$ (своб)	(3420)			
$\nu_{NH}$ (связ)	2474↓	2460↓	2480↓	2470↓
	(2479)	(2460, 2440)	(2470)	(2474)
$R_3N^{\delta+} \dots H \dots$	1942↓	1950↓	...	...
	(...)	(...)		
$RNH_3^+$				
$\nu_{NH}$ (своб)	...	3500 (3500)	3520 (3500)	3500↓ (...)
$\nu_{NH}$ (связ)	2794 (2779)	2808 (2800)	2796 (2787)	2770 (2775)
$\delta_{NH_3}$ (асим)*	1553 (1564)	1578 (1575)	1578 (1580)	1578 (1581)
$\delta_{NH_3}$ (сим)	1472	1468	1470	1472
				
$\nu_{OH}$	3080↓ (...)	3080↓ (3080)	3084↓ (3041)	...
$\nu_{C=O}$	1715↓ (...)	1710↓ (1707)	1710↓ (1708)	...
				
$\nu_{C=O}$ (связ)*	1553 (1564)	1578 (1575)	1578 (1580)	1578 (1581)
$\nu_{C=O}$ (своб)	1600, 1402↑ (1600, 1400)	1600, 1402↑ (1601, 1400)	...	...
	—			
$\nu_{COO^-}$ (связ)	—	1610↓ (1640)	1610↓ (1642)	1610↓ (1639)
$\nu_{COO^-}$ (своб)*	—	1578 (1575)	1578 (1580)	1578 (1581)

Примечание. Точки – интенсивность полосы на пределе чувствительности прибора. Стрелки, направленные вверх и вниз, – соответственно увеличение и уменьшение интенсивности полосы со временем взаимодействия.

\* Полоса имеет сложный контур за счет наложения индивидуальных полос, разделить которые не удалось.

Таблица 2. Степень модификации поликислот\*

Время контакта с ДМГ, мин	Степень модификации, % (от исходного)			
	ПАК	ГСТМ	ГПМА	ПМК
3	24 ± 3	10	68	40
5	40	17	69	58
10	55	32	71	73
15	64	43	72	78
20	69	50	73	80
60	70	50	73	80

\* Получена из коэффициентов вычитания  $x$  при обработке ИК-фурье-спектров.

карбоксильных групп. Тем самым облегчается доступ молекул ДМГ к функциональным группам полимера.

Таким образом, природа поликислоты влияет на скорость и глубину превращения. По начальной скорости взаимодействия твердой полимерной матрицы с парами ДМГ поликислоты образуют следующий ряд: ГПМА > ПМК > ПАК > ГСТМ.

Какова же структура образующихся продуктов взаимодействия?

Как видно на рис. 1 (см. также табл. 1), ИК-фурье-спектры продуктов взаимодействия поликислот с парами ДМГ, соответствующих времени их контакта 3 мин и 3 сут, существенно различны. Основное различие состоит в том, что по отношению к единице связанных ДМГ (полоса  $\nu_{N-N}$ )<sup>1</sup> количество H-связанных катионов  $R_3NH^+$  убывает, а катионов  $RNH_3^+$  — возрастает. При этом также увеличивается количество катионов и анионов, связанных только электростатически (табл. 1).

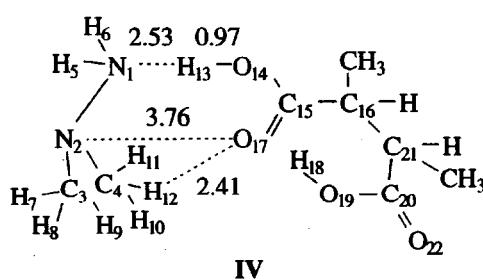
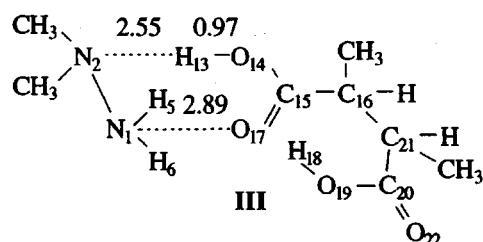
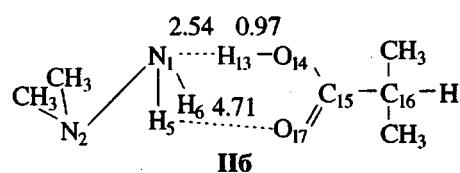
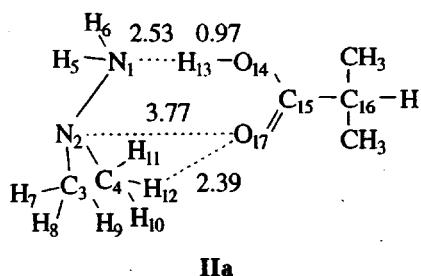
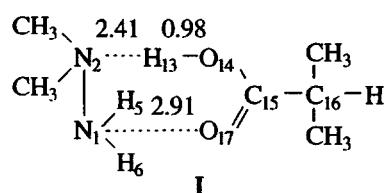
Чтобы понять, что происходит в системе поликислота–ДМГ, были проведены квантово-химические расчеты (программный пакет “МОПАК-6” в приближении AM1 с полной оптимизацией всех геометрических параметров) комплексов

<sup>1</sup> Спектры продуктов взаимодействия (рис. 1) для удобства сопоставления имеют разную шкалу ординаты, приведенную к одинаковой интенсивности полосы  $\nu_{N-N}$  ДМГ.

ДМГ с модельными низкомолекулярными кислотами: 2-метилпропионовой кислотой (МПК) и 2,3-диметилянтарной кислотой (в *цис*-конформации) (ДМЯК). Полученные данные представлены в табл. 3 и 4.

Из данных табл. 3 видно, что комплексообразование является процессом энергетически выгодным.

Ниже представлены данные расчетов (расстояния даны в Å) для оптимальных структур комплексов ДМГ с модельными низкомолекулярными кислотами



Заметим, что ни в одном из рассмотренных модельных случаев не реализуется перенос протона. Следовательно, в условиях нашего эксперимента происходит более сложный процесс.

1. Во взаимодействии может участвовать гораздо больше молекул ДМГ или карбоксильных групп. Например, известно [14], что при взаимодействии аминов с HCl в условиях матричной изоляции ионную пару (перенос протона) можно получить только при трехкратном избытке HCl.

Используя весовой метод и экспериментальные данные табл. 2, мы определили стехиометрический состав образующихся продуктов взаимодействия ПМК с парами ДМГ. Оказалось, что в комплексе на одну молекулу ДМГ (две аминогруппы) приходятся два звена ПМК (четыре карбоксильные группы), т.е. каждая аминогруппа взаимодействует с двумя карбоксильными группами. Именно такое соотношение взаимодействующих функциональных групп рассмотрено в проведенных нами расчетах. Таким образом, конкретный состав комплекса не является в данном случае причиной формирования ионных пар.

2. Во взаимодействии может участвовать не сам ДМГ, а его моногидрат. Известно [15], что бифункциональные амины образуют достаточно стабильные моногидраты. Например, моногидрат гидразина перегоняется при 116°C как индивидуальное соединение.

Для исключения попадания влаги в реактор мы провели эксперименты по взаимодействию паров ДМГ с твердой ПМК в токе сухого аргона. Оказалось, что в этом случае сорбция ДМГ проходит обратимо, и образование ионных пар не наблюдается. Таким образом, при моделировании процесса необходимо учитывать воду.

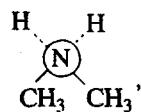
В табл. 3 и 4 представлены данные проведенного нами квантово-химического расчета моногидрата ДМГ и его комплекса с ДМЯК, а также для сравнения – моногидрата гидразина. Видно, что гидратация является процессом энергетически выгодным, а моногидраты – более стабильны, чем исходные гидразины. Следует отметить, что в моногидрате гидратная вода взаимодействует преимущественно с RNH<sub>2</sub>-группой ДМГ (заряды на атомах N<sub>1</sub> и N<sub>2</sub> соответственно равны в моногидрате -0.275 и -0.213 эл. ед. вместо -0.256 и -0.216 эл. ед. в ДМГ).

При том существенно более энергетически выгодным становится взаимодействие RNH<sub>2</sub>-группы ДМГ с кислотой, которое осуществляется опо-

Таблица 3. Энергетические характеристики рассчитанных модельных систем

Система	Теплота образования, кДж/моль	Энергия комплексообразования, кДж/моль
ДМГ	+100.33 ± 0.05	
МПК	-472.93	
ДМЯК	-853.61	
H <sub>2</sub> O	-248.03	
NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	+57.25	
ДМГ-МПК		
I	-383.85	-11.25
IIa	-377.82	-5.22
IIb	-377.61	-5.01
ДМГ-ДМЯК		
III	-765.64	-12.36
IV	-761.55	-8.27
NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-199.46	-8.68
ДМГ-H <sub>2</sub> O	-158.94	-11.24
ДМГ-H <sub>2</sub> O-ДМЯК	-1040.51	-27.96

Примечание. ДМГ рассмотрен в анти-гоши-конформации [9]:



вторая (заслоненная) конформация ДМГ существенно менее энергетически выгодна ( $\Delta H = +118.39$  кДж/моль).

средовано через молекулу воды. Однако переноса протона не происходит и в гидратной модели (расстояния даны в Å)

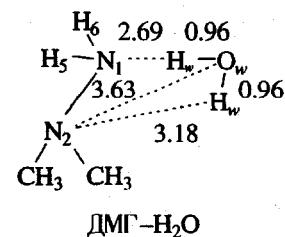
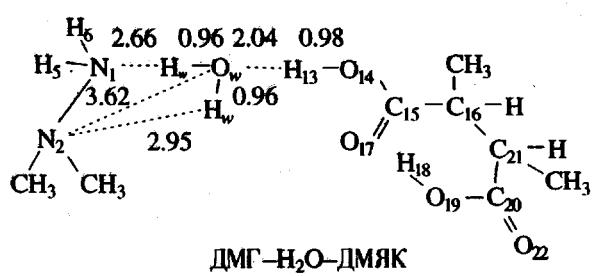


Таблица 4. Некоторые геометрические и электронные характеристики рассчитанных модельных систем

Параметр	ДМГ	ДМГ-МПК			ДМГ-ДМЯК		ДМГ-Н <sub>2</sub> O- ДМЯК
		I	IIa	IIб	III	IV	
Оптимальные расстояния между несвязанными атомами, Å							
N <sub>1</sub> ...O <sub>14</sub>	-	-	3.50	3.18	-	3.50	-
N <sub>2</sub> ...O <sub>14</sub>	-	3.32	-	-	3.50	-	-
N <sub>1</sub> ...O <sub>w</sub>	-	-	-	-	-	-	3.16 (3.12)
O <sub>w</sub> ...O <sub>14</sub>	-	-	-	-	-	-	2.94
O <sub>17</sub> ...O <sub>19</sub>	-	-	-	-	3.69	3.57	3.43 (4.01)
O <sub>17</sub> ...O <sub>22</sub>	-	-	-	-	3.91	3.93	3.90 (4.01)
Суммарный заряд на молекуле ДМГ, эл. ед.							
	0	+0.0027	+0.0006	+0.0008	+0.0006	+0.0009	+0.0034
Порядки водородных связей							
N <sub>1</sub> ...H <sub>13</sub>	-	-	0.0029	0.0027	-	0.0029	-
N <sub>1</sub> ...H <sub>w</sub>	-	-	-	-	-	-	0.0014
O <sub>w</sub> ...H <sub>13</sub>	-	-	-	-	-	-	0.0133
N <sub>2</sub> ...H <sub>13</sub>	-	0.0046	-	-	0.0025	-	-
O <sub>17</sub> ...H <sub>18</sub>	-	-	-	-	...	...	...
O <sub>17</sub> ...H <sub>5</sub>	-	0.0008	-	-	0.0010	-	-
O <sub>17</sub> ...H <sub>6</sub>	-	0.0014	-	-	0.0015	-	-
O <sub>17</sub> ...H <sub>7</sub>	-	-	...	...	-	...	...
O <sub>17</sub> ...H <sub>8</sub>	-	-	...	...	-	...	...
O <sub>17</sub> ...H <sub>9</sub>	-	-	0.0014	...	-	0.0014	0.0015
O <sub>17</sub> ...H <sub>10</sub>	-	-	...	...	-	...	...
O <sub>17</sub> ...H <sub>11</sub>	-	-	...	...	-	...	...
O <sub>17</sub> ...H <sub>12</sub>	-	-	0.0015	...	-	0.0015	...

Примечание. В скобках даны значения для ДМГ-Н<sub>2</sub>O и ДМЯК. Точки – величины порядка 10<sup>-5</sup>–10<sup>-6</sup>. Эл. ед. – за единицу заряда принята абсолютная величина заряда электрона.



3. Взаимодействие компонентов, которые в разбавленном растворе или в газовой фазе образуют

Н-связанный молекулярный комплекс, практически всегда приводит к формированию ионных пар в блоке [16]. В этом случае взаимодействует так много Н-связей, что их моделирование на современном этапе исключено. Однако природа взаимодействия в таких системах не меняется, что и позволяет провести сравнительный анализ реакционной способности различных функциональных групп ДМГ и оценить влияние ассоциации карбоксильных групп на стабильность образующихся продуктов, используя данные квантово-химических расчетов.

Из табл. 3 видно, что при формировании комплексов кислот с  $R_3N$ -группой ДМГ выигрыш энергии на 4–6 кДж/моль больше, чем при взаимодействии с  $RNH_2$ . Поскольку протонное сродство  $R_3N$  на ~40 кДж/моль больше протонного сродства  $RNH_2$  [17], можно сделать вывод, что  $R_3N$ -группа ДМГ будет взаимодействовать с кислотой с большей вероятностью. Это действительно наблюдается в эксперименте при малых временах контакта поликислот с ДМГ.

Однако, как видно из данных табл. 4, при переходе от комплекса  $R_3N$ -группы ДМГ с МПК (I) к комплексу  $R_3N$ -группы ДМГ с ДМЯК (III) почти вдвое уменьшается порядок Н-связи и в 4.5 раза уменьшается величина перенесенного заряда. Следовательно, наличие в кислоте рядом с первой карбоксильной группой второй группы, способной влиять на первую, препятствует ее взаимодействию с  $R_3N$ -группой ДМГ. Действительно, наиболее сильное Н-связывание группы  $R_3N$  реализуется с ПАК (появляется полоса 1942 см<sup>-1</sup> [7]), когда вероятность взаимодействия ДМГ с одиночной карбоксильной группой максимальна. В случае ГСТМ Н-связывание  $R_3N$ -группы ДМГ слабее, поскольку две карбоксильные группы, расположенные вдоль цепи у соседних углеродных атомов, всегда взаимодействуют. Что касается ГПМА и ПМК, где возникают линейные ассоциаты карбоксильных групп более высокого порядка [12, 13], то они сильных Н-связанных комплексов с  $R_3N$ -группой ДМГ вообще не образуют (рис. 1).

В моделях комплексов I и III, как видно из приведенных выше структур и табл. 4, протон  $H_{13}$ , участвующий в водородном связывании, не находится на прямой, соединяющей тяжелые атомы ( $N_2$  и  $O_{14}$ ). Тем самым обуславливается энтропийная нестабильность этих комплексов [18].

В противоположность этому, в моделях комплексов с участием  $RNH_2$ -группы ДМГ (II и IV) протон  $H_{13}$  расположен на прямой, соединяющей атомы  $N_1$  и  $O_{14}$ , что стабилизирует эти комплексы. Заметим, что в литературе [7] стабилизацию комплексов первичных аминов с карбоновыми кислотами традиционно объясняют формированием структур типа IIb. Однако, хотя энергия образования этого комплекса практически равна таковой для комплекса IIa (табл. 3), протон  $H_{13}$  отклоняется от прямой, соединяющей атомы  $N_1$  и  $O_{14}$ , существенно больше, чем в комплексах I и III, что делает его еще менее стабильным.

Заметим, что хотя в комплексах IIa и IV геометрические параметры и порядки водородных связей (см. приведенные выше структуры и табл. 4) равны, однако распределения электронной плотности (заряды на атомах и порядки ковалентных связей) различны. В результате, в комплексе IV величина перенесенного заряда в 1.5 раза больше (табл. 4), и он термодинамически более стабилен (табл. 3).

Следовательно, при взаимодействии  $RNH_2$ -группы ДМГ с поликислотами влияние соседних карбоксильных групп должно способствовать этому взаимодействию. Действительно, как видно на рис. 1 (см. также табл. 1), при длительном контакте ДМГ с поликислотами взаимодействие с  $RNH_2$ -группой ДМГ начинает преобладать.

Таким образом, ДМГ, попадая в полимерную матрицу, взаимодействует на первом этапе преимущественно своей группой  $R_3N$ . Далее, уже находясь в полимерной матрице в окружении карбоксильных групп, ДМГ взаимодействует своей группой  $RNH_2$ . При этом комплекс кислоты с  $RNH_2$ -группой ДМГ оказывается более стабильным.

Благодаря этому взаимодействию ДМГ образует в поликислоте своеобразные сшивки, стабилизируя тем самым структуру полимерной матрицы. Действительно, если прогреть ПМК, ГПМА и ГСТМ при 100°C в течение 30 мин, они циклизуются соответственно на 70, 35 и 14%: в ИК-спектрах (например, рис. 2a) хорошо видны полосы ангидридного цикла (1852 и 1778 см<sup>-1</sup>). Однако прогревание при тех же условиях измененных поликислот (сразу же после их получения) приводит к разрушению ионных комплексов (полосы в области 1580 и 1470 см<sup>-1</sup> уменьшаются) и частичной циклизации карбоксильных групп на 45, 20 и 8% соответственно для измененных ПМК, ГПМА и ГСТМ (например, рис. 2b).

В ходе хранения при комнатной температуре на воздухе модифицированные поликислоты дополнительно структурируются: при неизменной интенсивности полосы 1025 см<sup>-1</sup> ( $v_{N-N}$ ) интенсивность полосы 1720–1715 см<sup>-1</sup> ( $v_{C=O}$ ) растет, а полосы 1575 см<sup>-1</sup> ( $v_{COO^-}$ ) – падает, появляется полоса при 1950 см<sup>-1</sup> (сильные Н-связи). В области выше 3300 см<sup>-1</sup> дополнительных полос не появляется. Следовательно, десорбция ДМГ и дополнительная сорбция воды при хранении исключены. На основании наблюдавшихся в ИК-фурье-спектрах изменений можно сделать вывод, что в ходе релаксации ионные структуры меняются на структуры с сильными Н-связями. В результате повыш-

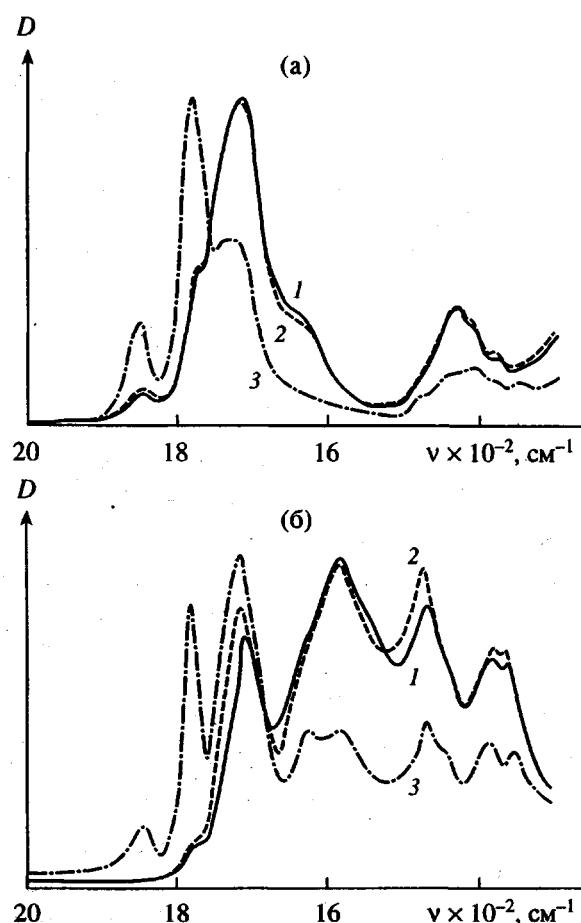


Рис. 2. ИК-фурье-спектры ПМК (а) и модифицированной ПМК (б): 1 – исходный образец; 2, 3 – образцы после прогревания в течение 30 мин при 54 (2) и 100°C (3).

шается стабильность модифицированных поликислот.

Мы попытались спектрально оценить сравнительную сорбционную емкость полимерных матриц, измененных в результате необратимой сорбции ДМГ (рис. 3). Оказалось, что измененный ГСТМ практически больше ДМГ не сорбирует. Максимальной сорбционной емкостью обладает измененная ПМК, в 2.5 раза меньше сорбционная емкость у измененной ПАК и еще меньше у измененного ГПМА. При этом толщины пленок измененных ПАК и ГПМА в ходе обратимой сорбции–десорбции практически не меняются. Что касается измененной ПМК, то толщина ее пленки при сорбции ДМГ увеличивается в 2.2 раза (соответствующим образом увеличивается свободный объем). При десорбции ДМГ толщина пленки возвращается к исходному состоянию.

Таким образом, при контакте паров ДМГ с твердыми поликислотами происходит необрати-

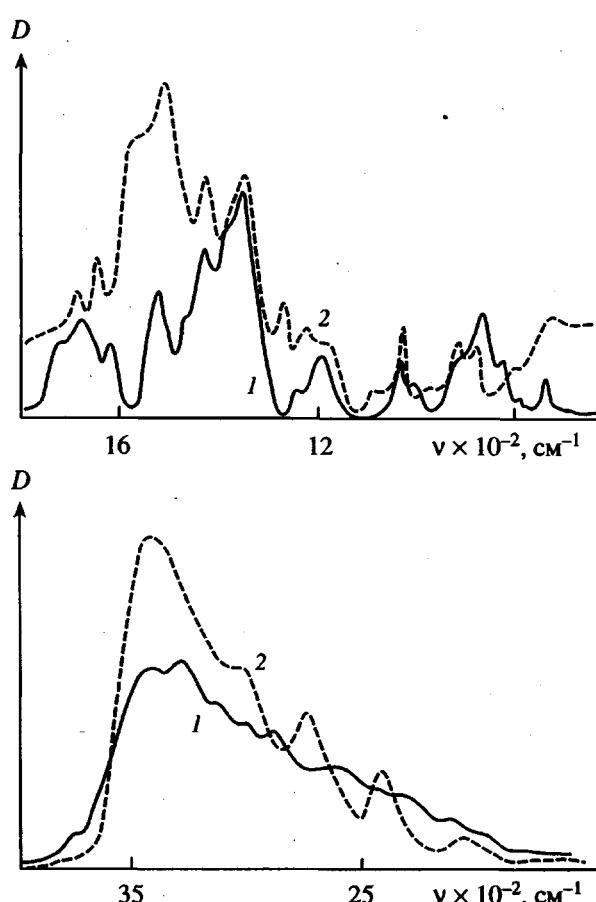


Рис. 3. Дифференциальные ИК-фурье-спектры измененных ПАК (1) и ПМК (2) до и после их контакта с ДМГ (ИК-фурье-спектры максимального количества ДМГ, обратимо связанного с измененными полимерными матрицами).

мое химическое изменение большей части полимерной матрицы. Предельная степень изменения (50–80%) достигается за 15–20 мин контакта, после чего сорбция паров ДМГ измененными поликислотами происходит обратимо.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebedeva T.L., Shandryuk G.A., Sycheva T.I., Bezborodov V.S., Tal'roze R.V., Plate N.A. // J. Molec. Struct. 1995. V. 354. P. 89.
2. Горшкова М.Ю., Лебедева Т.Л., Стоцкая Л.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1719.
3. Eisenberg A., Iokoyama T., Sambalido E. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 7. P. 1717.
4. Hill D.J.T., O'Donell J.H., O'Sullivan P.W. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 9.
5. Горшкова М.Ю., Лебедева Т.Л., Червина Л.В., Стоцкая Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1653.

6. Sauerbrey G.Z. // Z. Physik. 1959. V. 155. S. 205.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
10. Франчук И.Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 4. С. 730.
11. Гусакова Г.В., Денисов Г.С., Смолянский А.Л. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 3. С. 600.
12. Kawagashi S., Kitano T., Ito K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 1294.
13. Kavaguchi S., Kitano T., Ito K. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 6030.
14. Лебедева Т.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 947.
15. Гембизкий П.А., Чмарин А.И., Клеццева Н.А., Жук Д.С. М., 1978. 65 с. – Деп. в ВИНИТИ, 1975. № 2422.
16. Иогансен А.В., Киселев С.А., Рассадин Б.В., Саймойленко А.А. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 629.
17. Лебедева Т.Л. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 47.
18. Билобров В.М. Водородная связь: внутримолекулярные взаимодействия. Киев: Наукова думка, 1991.

## Interaction of Solid Polymeric Carboxylic Acids with N,N-Dimethylhydrazine Vapors

T. L. Lebedeva, E. D. Alieva, N. I. Trukhmanova,  
L. E. Ledina, A. A. Grechnikov, V. N. Perchenko, and N. A. Platé

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

**Abstract**—The reaction between N,N-dimethylhydrazine vapors and a series of solid polycarboxylic acids with a varying degree of intramolecular association of the carboxylic groups, namely, poly(acrylic acid), partially hydrolyzed poly(maleic anhydride) and styrene–maleic anhydride copolymer, and poly(maleic acid), was studied by FR-IR spectroscopy and quantum chemistry. It is shown that, when coming into contact with a solid polyacid, N,N-dimethylhydrazine vapors react with this acid, thus causing irreversible changes in the polyacid (ionization and formation of molecular and ionic H-bonded complexes with amine). Further contact of the changed polymer matrix with N,N-dimethylhydrazine vapors leads to the reversible sorption of the vapors. Among the polyacids studied, the changed poly(maleic acid) with the maximum degree of intermolecular association of carboxyl groups shows the highest sorption capacity.