

УДК 541.64:547.565

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАМИДИНА С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ БИСФЕНОЛАМИ¹

© 2004 г. М. Н. Николаева, Е. Н. Власова, М. М. Дудкина, А. В. Теньковцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Принята в печать 20.07.2004 г.

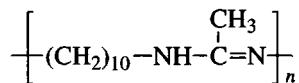
Исследован процесс образования водородных связей при взаимодействии поли-1,10-декаметилен-ацетамидина с бисфенолами. Методом протонной ядерной магнитной релаксации показано, что формирование межмолекулярных водородных связей между поли-1,10-декаметиленацетамидином и бисфенолами является следствием конкурирующих процессов разрушения системы межцепенных водородных связей в полимере и формирования новых связей, возникающих вследствие нековалентных взаимодействий между полимером и низкомолекулярным соединением.

ВВЕДЕНИЕ

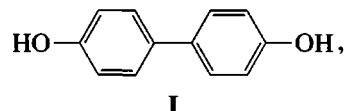
В физикохимии полимеров значительное внимание уделяют исследованию надмолекулярных образований [1]. Настоящая работа посвящена исследованию строения и кинетике образования надмолекулярных комплексов, возникающих в результате нековалентных взаимодействий 1,10-полидекаметиленацетамидина с бисфенолами. Известно, что полимерные сетки, образующиеся при взаимодействии полиамидинов с красителями в результате возникновения водородных связей, способны проявлять нелинейно-оптические свойства [2]. Эти системы являются перспективными материалами для нового типа нелинейно-оптических свойств полимерных систем [3]. Ранее [4] нами было показано, что сила водородных связей зависит от степени кислотности красителя pK_a . Изменение силы межцепенных водородных связей влияет на подвижность полимерных цепей. В нашей работе для исследования подвижности мы использовали метод ЯМР. В продолжение начатого в работе [4] исследования были изучены концентрационные зависимости скоростей спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов в системе полиамидин–бисфенол. Этот метод широко используют для исследования подвижности в полимерных сетках с лабильными физическими узлами и в ковалентно спицтых полимерных сетках.

Так, например, методом протонной магнитной релаксации была получена независимая информация о подвижности фрагментов сильно спицтых полимерных сеток [5] и о локальной динамике протонсодержащих групп в отверженных эпоксидных композициях [6], а также исследовано образование флюктуационной сетки водородных связей [7].

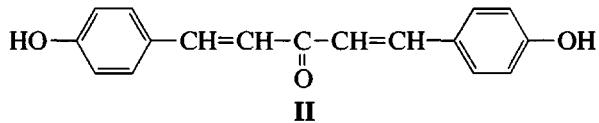
В настоящей работе изучали взаимодействие поли-1,10-декаметиленацетамидина (далее – полиамидина)



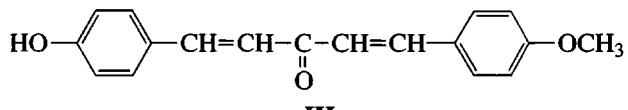
со следующими бисфенолами: 4,4'-дигидродифенилом



бис-(4-гидроксибензилиден)ацетоном



и фенолом (4-гидрокси,4'-метоксибензилиден)ацетоном



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32294).

E-mail: avt@hq.macro.ru (Теньковцев Андрей Витальевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли-1,10-декаметиленацетамидин был любезно предоставлен Ф. Бёме (Институт полимерных исследований, Дрезден, Германия). Синтез и свойства поли-1,10-декаметиленацетамидина описаны в статье [8].

Степень полимеризации полиамидина $n = 50$; $T_c = 4^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \sim 60^\circ\text{C}$ [9]. Температура плавления красителей лежит в диапазоне 220–270°C.

Поли-1,10-декаметиленацетамидин и его смеси с бисфенолами нагревали до 180°C и оставляли при этой температуре на 15 мин, а затем охлаждали образцы до нижней измеряемой температуры. Каждое измерение проводили после 15-минутной выдержки при заданной температуре. Бисфенолы растворяются в расплаве полиамидина.

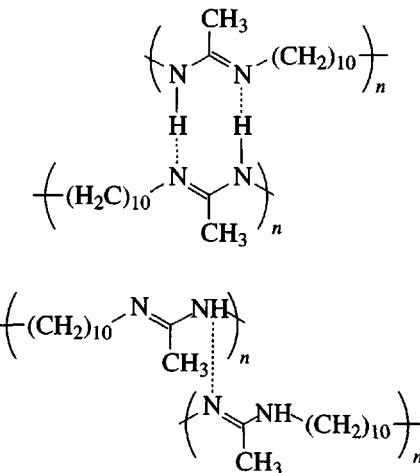
Содержание использованных бисфенолов составляло 0.05–0.35 мол. долей в смеси в расчете на функциональные гидрокси-группы. Выбор именно такой концентрации низкомолекулярных соединений обусловлен тем, что в предыдущих работах по исследованию свойств полиамидина были взяты такие же концентрации бисфенолов [10].

Измерения скорости спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации протонов для полиамидина и смеси полиамидина с добавками низкомолекулярных бисфенолов проводили в расплавах на релаксометре РРП-1 в температурном диапазоне 70–140°C и 20–160°C соответственно. Ошибка измерения скоростей релаксации не превышала 10% для всех измерений. Присутствие в полиамидине значительного количества воды (до 3% по массе) заметно не оказывается на временах релаксации.

Для определения степени кристалличности полиамидина использовали РСА. Дифрактограмму получали на рентгеновской установке типа ДРОН-3. Использовали $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение и Ni-фильтр. Как следует из полученных нами данных РСА, исследуемый полиамидин имел степень кристалличности около 50%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [8], что полиамидин образует межцепные водородные связи в *E*-син- и *E*-анти-конформациях амидиновых групп:



Скорости релаксации протонов для смеси полимера с исследуемыми низкомолекулярными бисфенолами различаются в зависимости от их констант кислотности pK_a . Эти различия сохраняются и при рассмотрении концентрационных зависимостей в системе полимер–бисфенол (рис. 1). Так, с повышением концентрации бисфенола I времена спин-спиновой релаксации увеличиваются для всех измеренных концентраций. В присутствии бисфенола II и фенола III в расплавах с полиамидином, наоборот, после 100°C по мере роста содержания фенолов времена релаксации T_2 уменьшаются. Так как вязкость среды не должна существенно различаться при добавлении близких по ММ добавок, можно заключить, что уменьшение времен релаксации для смеси полиамидина с бисфенолом II по сравнению со смесью полиамидина с бисфенолом I свидетельствует об образовании более сильной связи в случае бисфенола II [4]. Следует отметить, что pK_a самого полиамидина составляет 10.8, бисфенола I – 13.8, бисфенола II – 8.6 и фенола III – 9.2 [4]. Таким образом, с учетом значений pK_a для исследуемых бисфенолов можно полагать, что связь между полиамидином и бисфенолом I является водородной, в то время как в случае бисфенола II и фенола III она имеет более высокую степень ионности. Не исключено и участие в образовании водородной связи и карбонильных групп бисфенола II и фенола III.

С увеличением содержания бисфенола II в смеси до 0.35 мол. долей времена релаксации увеличиваются (рис. 16). Это скорее всего связано с тем, что при достижении указанной концентрации бисфенол начинает выделяться в отдельную фазу, заметную по спадам релаксационных кри-

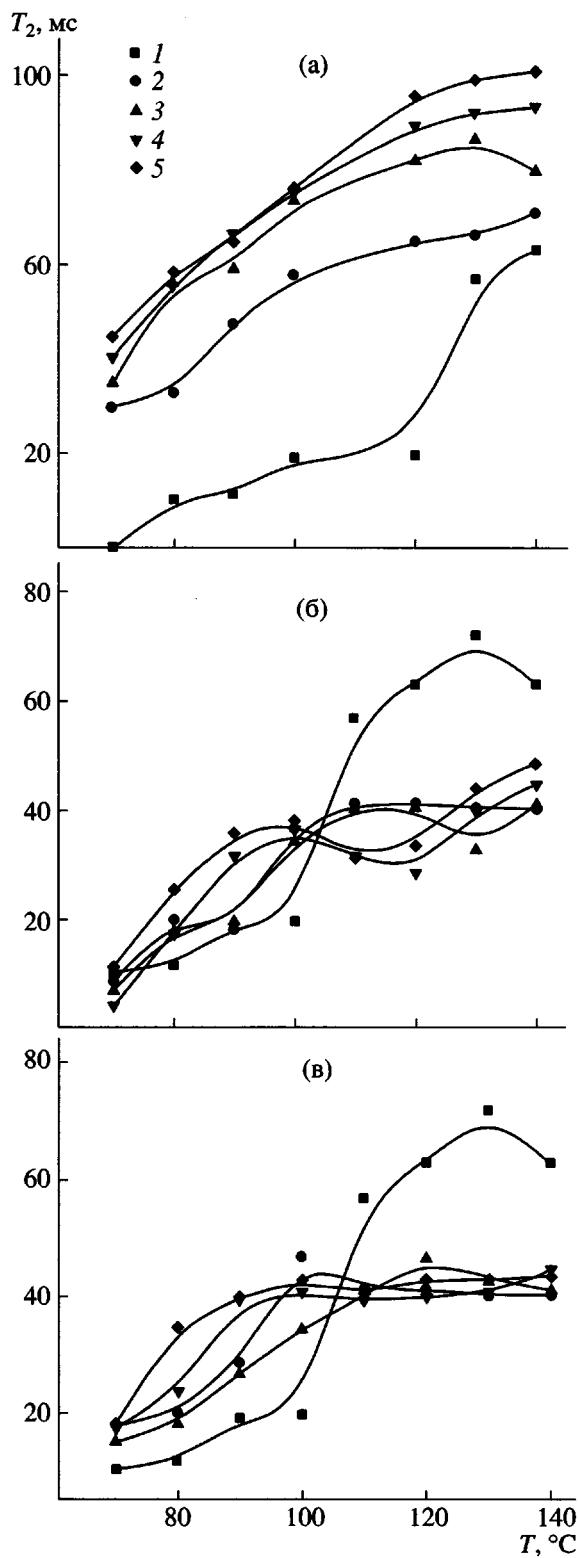


Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации для смесей поли-1,10-декаметиленацетамида с бисфенолами I (а), II (б) и фенолом III (в). Содержание фенола в смеси 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4) и 0.35 мол. долей (5).

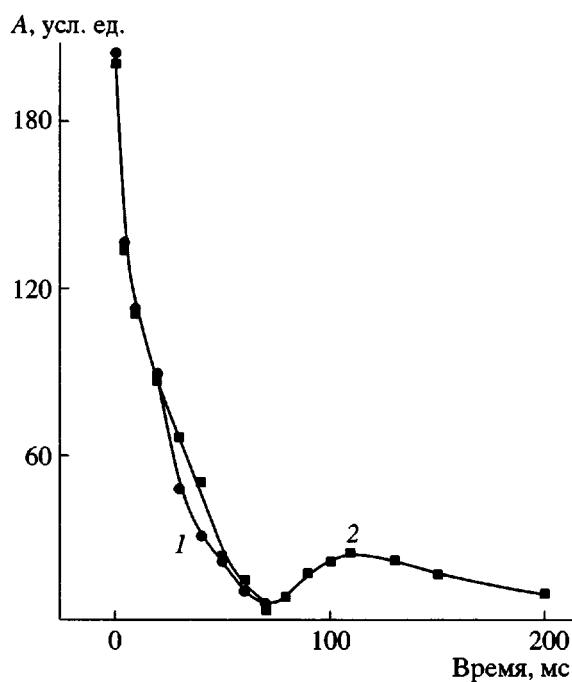


Рис. 2. Кривые спада спинового эха для смеси полиамида с бис-(4-гидроксибензилиден)ацетоном при 110°C. Содержание фенола в смеси 20 (1) и 0.35 мол. долей (2).

вых (рис. 2), на которых появляется вторая компонента. Такое поведение наблюдается и для системы полиамидин-фенол III (рис. 1в).

Как показано в работе [4], результаты, полученные методом ЯМР для смесей полиамида с содержанием бисфенолов 0.20 мол. долей, коррелируют с данными ИК-спектроскопии. Полоса поглощения, относящаяся к водородным связям, для смеси полиамида с бисфенолом II смешена в область более высоких частот по сравнению с полосами поглощения смеси полиамида с бисфенолом I и чистого полиамида; это свидетельствует об образовании более сильной водородной связи полимера с бисфенолом II.

Полученная температурная зависимость T_1 (рис. 3) для полиамида является суперпозицией двух областей релаксации: низкотемпературная часть (до ~85°C) в значительной мере связана с релаксацией метиленовых фрагментов [11], а высокотемпературная (100–160°C) – с сегментальной подвижностью, вклад в которую дает и водородная связь. Поэтому энергию активации сегментальной подвижности полимера и полимерных комплексов с бисфенолами вычисляли для высокотемпературного интервала (рис. 4).

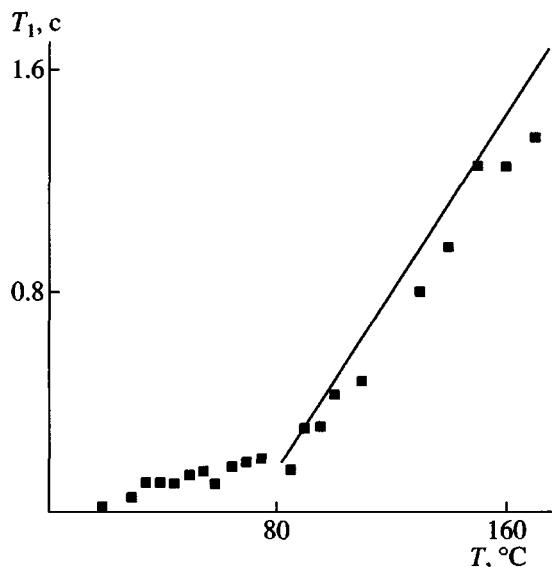


Рис. 3. Кривая температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации для полиамидина.

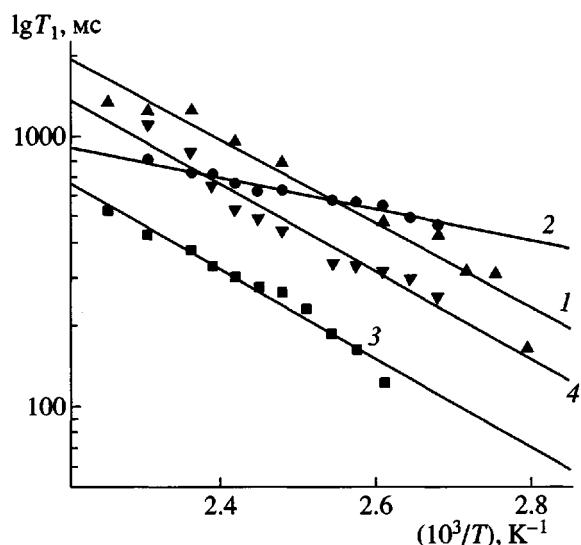


Рис. 4. Зависимость логарифма времени спин-решеточной релаксации от обратной температуры для полиамидина (1) и его смеси с 0.35 мол. долями бисфенолов I (2), II (3) и III (4).

Полученные значения энергии активации сегментальной подвижности смесей полиамидина с 0.35 мол. долями фенолов приведены ниже.

Фенол	Нет	I	II	III
E _a , кДж/моль	29.8	11.9	32.8	31.1

Более низкое значение E_a смеси полиамидина с бисфенолом I по сравнению с чистым полиамиди-

ном и его смесями с бисфенолом II и фенолом III может быть обусловлено как отсутствием сетки водородных связей из-за более высокого значения pK_a бисфенола I по сравнению с полиамидином, так и с пластифицирующим действием этой добавки на полимер.

Таким образом, можно заключить, что тип нековалентных взаимодействий в системе полиамидин-низкомолекулярный бисфенол существенно влияет на процесс формирования надмолекулярных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 1998.
- Теньковцев А.В., Якиманский А.В., Лукошин В.Н., Дудкина М.М., Böhme F. // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 11. С. 2099.
- Böhme F., Häubler L., Tenkovtsev A.V., Yakimansky A.V. // Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 1140.
- Бобашова А.С., Дудкина М.М., Николаева М.Н. // Журн. прикл. химии. 2002. № 9. С. 5533.
- Рябых А.Н., Шевелев В.А., Семенова Л.С., Котельянец Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1506.
- Гасилова Е.Р., Котельянец Н.П., Липпмаа Э.Т., Мяги М.Я., Семенова Л.С., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1175.
- Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Лиханский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 413.
- Komber H., Klinger C., Böhme F. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8066.
- Böhme F., Klinger C., Komber H., Haubler L., Jehnichen D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 929.
- Tenkovtsev A.V., Yakimansky A.V., Dudkina M.M., Lukoshkin V.V., Komber H., Häussler L., Böhme F. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 7100.
- Михайлов Г.П., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 763.

The Specific Features of Polyamidine Interaction with Low-Molecular-Mass Bisphenols

M. N. Nikolaeva, E. N. Vlasova, M. M. Dudkina, and A. V. Ten'kovtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The process of hydrogen bonds formation upon the interaction of poly(1,10-decamethyleneacetamide) with bisphenols was investigated. Using proton nuclear magnetic relaxation method, it was shown that the formation of intermolecular hydrogen bonds between poly(1,10-decamethyleneacetamide) and bisphenols results from the competing processes of degradation of the network of interchain hydrogen bonds in the polymer and formation of new bonds due to noncovalent interactions of the polymer with a low-molecular-mass compound.