

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ¹

© 2004 г. Г. Д. Маркова, В. А. Васнев, М. Л. Кештов, С. В. Виноградова, О. Г. Гаркуша

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 16.07.2003 г.
Принята в печать 24.11.2003 г.

В рамках задачи синтеза биомиметических конденсационных гетероцепочных сополимеров акцепторно-катализитической (ко)полиэтерификацией получены аминосодержащие сложные гомо- и сополиэфиры из дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот, N-метилдиэтаноламина и бисфенола. В зависимости от способа проведения сополиконденсации образуются сложные сополиэфиры с различной микроструктурой – от статистической до блочной. Установлено, что метод ЯМР ¹Н может быть использован для определения микроструктуры сополитефталата N-метилдиэтаноламина, часть аминогрупп которого превращена в хлористоводородную соль или кватернизована бутилйодидом.

В настоящее время разработана теоретическая база биомиметического подхода в химии высокомолекулярных соединений, в основе которого, в частности, лежит синтез белковоподобных функциональных сополимеров, гидрофобные глобулы которых имеют гидрофильный внешний слой, что позволяет им быть устойчивыми в гидрофильных, в том числе водных средах [1]. Экспериментальные результаты, полученные на примере полимеризационных карбоцепных полимеров, показали возможность синтеза подобных биомиметических структур. Было использовано два подхода. В первом случае биомиметические функциональные сополимеры выделены в результате проведения сополимеризации термочувствительного N-винил-капролактама с гидрофобным N-венилимидацолом [2]. Алтернативным подходом явилась гидрофилизация поверхности гидрофобных полимерных глобул за счет проведения полимераналогичных реакций, например при кватернизации аминогрупп на поверхности глобул поливинилпиридина. К сожалению, авторам этих работ не удалось количественно описать характер распределения звеньев в макромолекулах,

т.е. установить микроструктуру полученных сополимеров, что важно не только для количественного сопоставления теории с экспериментом, но и для встречного синтеза биомиметических сополимеров известной микроструктуры как реакциями полимерообразования, так и полимераналогичными превращениями.

Поскольку природные полимеры являются гетероцепными, представляется целесообразным разработать способы синтеза биомиметических гетероцепных сополимеров. Дополнительные возможности этого направления связаны с тем, что в настоящее время разработаны фундаментальные принципы формирования и регулирования дизайна конденсационных гетероцепных сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в гомогенной системе [3, 4].

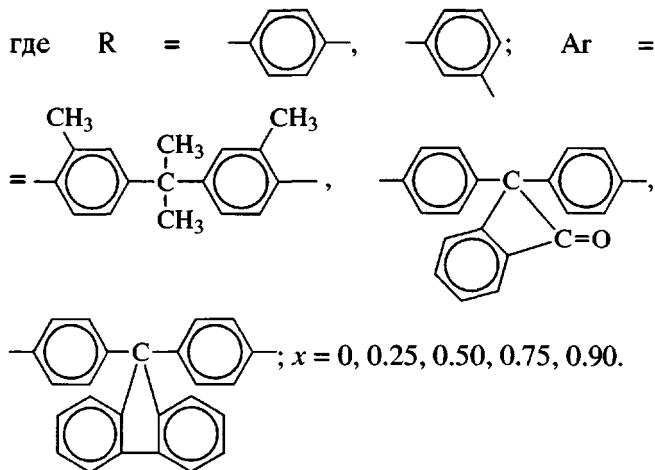
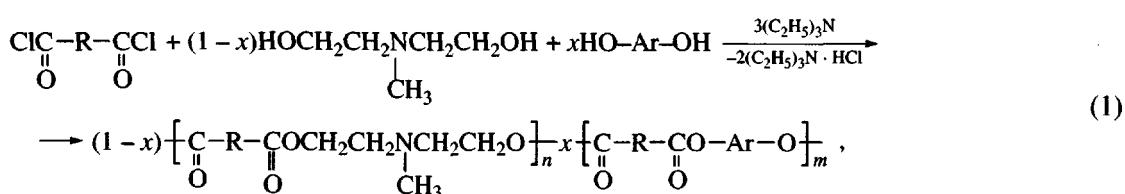
В рамках изложенной задачи предполагается получить биомиметические конденсационные гетероцепные сополимеры, используя два направления: полимераналогичное превращение (гидрофилизация) макромолекул наружного слоя в глобуле гидрофобного гомополимера и поликонденсационный синтез амфи菲尔ного сополимера, аналогичного первому по составу, микроструктуре и гидрофильно-липофильным свойствам. В качестве объекта исследования выбраны конденсационные гидрофобные сложные полиэфиры с третичными аминогруппами в макромолекулах. Такие

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

полимеры, с одной стороны, легко вступают в реакции солеобразования с кислотами и кватернизации с галоидалкилами, что приводит к образованию амфифильных сополимеров, содержащих аммонийные (гидрофильные) фрагменты. С другой стороны, амфифильные сополимеры аналогичного состава и с аналогичной последовательностью распределения звеньев могут быть получены в мягких условиях низкотемпературной акцепторно-катализитической сополиэтерификации дихлорангидрида дикарбоновой кислоты с диолами, содержащими третичную аминогруппу или ее аммонийное производное. В случае сополиконденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты с бисфенолом и аминосодержащим гликолем образуются сополимеры, микроструктуру которых можно определить методом ЯМР ^1H [3].

В рамках сформулированной задачи настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых сложных полиэфиров и сополиэфиров с третичными аминогруппами в макромолекулах. (Со)полимеры получали акцепторно-катализитической (ко)полиэтерификацией дихлорангидрида терефталевой (ХАТК) или изофталевой (ХАИК) кислоты (интермономера) с N-метилдиэтаноламином и бисфенолом (сомономерами) в присутствии триэтиламина (ТЭА). В качестве бисфенолов использовали бис-(4-гидрокси-3-метилфенил)-2,2-пропан (диметилдиан), 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталид (фенолфталеин) и 9-бис-(4-гидроксифенил)флуорен (фенолфлуорен). Реакция синтеза сложных (ко)полиэфиров и их строение представлены на схеме



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам, их константы соответствовали литературным данным [5–9].

Синтез N-бис-(гидроксиэтил)бутилметиламмоний йодида проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 10 г (0.084 моля) N-метилдиэтаноламина и 15.45 г (0.084 моля)

свежеперегнанного 1-йодбутила. Реакционную смесь нагревали на масляной бане до 80°C и перемешивали 2 ч. Температуру в бане поднимали до 100°C и продолжали перемешивание 7 ч. Промывали образовавшуюся вязкую массу бензолом от не прореагировавших исходных соединений и остаток высушивали в вакууме 12–15 ч при 60°C. Получили 20.42 г (80.25%) искомого вещества в виде масляной густой жидкости.

Найдено, %: C 35.61; H 7.31; N 4.68; I 41.94.

Для $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{INO}_2$

вычислено, %: C 35.64; H 7.26; N 4.62; I 41.92.

Синтез сложных поли- и сополиэфиров проводили методами одностадийной, двустадийной и постстадийной акцепторно-катализитической поликонденсации в дихлорэтане.

Для одностадийной сополиконденсации использовали две последовательности введения исходных соединений в зону реакции. По первому методу к раствору сомономеров и ТЭА добавляли дихлорангидрид дикарбоновой кислоты в твердом виде (метод 1а) или в растворе в течение 15 мин (метод 1б). По второму способу (метод 2)

к раствору интермономера и сомономеров в течение 1–2 с вводили ТЭА. После окончания реакции выпавший полимер отфильтровывали, а растворимую полимерную фракцию высаживали из реакционного раствора метанолом.

При двустадийной сополиконденсации также использовали различные последовательности введения исходных соединений. По методу 2а на первой стадии к раствору интермономера и бисфенола добавляли ТЭА, а затем на второй стадии через 30 мин вводили N-метилдиэтаноламин и сополиконденсацию продолжали 1 ч. По методу 2б на первой стадии к раствору интермономера и N-метилдиэтаноламина добавляли ТЭА, а затем на второй стадии через 30 мин вводили бисфенол и реакцию продолжали 1 ч.

При постадийном способе сополиконденсации (метод 3) вначале проводили поликонденсацию части интермономера с одним из сомономеров и половинным количеством ТЭА, затем добавляли в полученный реакционный раствор второй сомономер со второй половиной ТЭА, вводили оставшуюся часть интермономера и реакцию продолжали 1 ч.

Ниже в качестве примера приведены методики получения сополитерефталата N-метилдиэтаноламина и фенолфлуорена.

Одностадийная сополиконденсация по методу 1а

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 0.7438 г (0.00625 моля) N-метилдиэтаноламина, 2.1875 г (0.00625 моля) фенолфлуорена, 25 мл дихлорэтана и 2.525 г (0.025 моля) ТЭА. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 40°C, добавляли 2.5375 г (0.0125 моля) ХАТК и перемешивали в течение 1 ч. Полученный полимер высаживали в метиловый спирт, отфильтровывали, отмывали водой от солянокислого ТЭА, промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме 12–15 ч при 50°C до постоянной массы.

Двустадийная сополиконденсация по методу 2а

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 2.1875 г (0.00625 моля) фенолфлуорена, 25 мл дихлорэтана

и 2.525 г (0.025 моля) ТЭА. Перемешивали реакционную смесь 5 мин и добавляли 2.5375 г (0.0125 моля) ХАТК; перемешивание продолжали в течение 30 мин и вводили в зону реакции 0.7438 г (0.00625 моля) N-метилдиэтаноламина. Перемешивание реакционной смеси вели еще 1 ч. Полученный сополимер высаживали в метиловый спирт, отфильтровывали, отмывали водой от солянокислого ТЭА, промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме 12–15 ч при 50°C до постоянной массы.

Постадийная сополиконденсация (метод 3)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 2.5375 г (0.00625 моля) фенолфлуорена, 1.2180 г (0.0060 моля) ХАТК и 25 мл дихлорэтана. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и добавляли 1.2625 г (0.0125 моля) ТЭА; перемешивали 15 мин и вводили в зону реакции 0.7438 г (0.00625 моля) N-метилдиэтаноламина и 1.2625 г (0.0125 моля) ТЭА; перемешивали 15 мин, добавляли 1.3195 г (0.0065 моля) ХАТК и вели реакцию еще в течение 1 ч. Полученный сополимер высаживали в метиловый спирт, отфильтровывали, промывали водой от солянокислого ТЭА, промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме 12–15 ч при 50°C до постоянной массы.

Приведенные вязкости полимеров определяли для их 0.5%-ных растворов в тетрахлорэтане при 25°C.

Термическую деструкцию полимеров изучали методом динамического ТГА на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия).

Термомеханические кривые полимеров снимали на приборе УИП-70М в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН. Давление на пуансон составляло 0.01 МПа; скорость нагревания температуры 2.5 град/мин. За температуру размягчения принимали температуру, соответствующую точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение.

Для количественной оценки микроструктуры аминосодержащих сополимеров использовали коэффициент микрогетерогенности K_m , величину которого определяли методом ЯМР ^1H [7, 8]. Спе-

Таблица 1. Влияние условий синтеза на выход и приведенную вязкость политефталата N-метилдиэтаноламина

Образец, №	Температура, °C	Концентрация ТЭА*, моль/л	Метод синтеза	η_{sp}^{**} , дл/г	Выход, %
1	0	1.5	1а	0.06	48
2	10	1.5	1а	0.09	69
3	20	1.5	1а	<u>0.27</u> <u>0.43</u>	<u>44</u> <u>24</u>
4	20	1.5	1б	<u>0.07</u> <u>0.08</u>	<u>29</u> <u>37</u>
5	20	1.5	2	<u>0.07</u> <u>0.10***</u>	<u>24</u> <u>12</u>
6	40	0.5	1а	0.25	59
7	40	1.0	1а	<u>0.23</u> <u>0.20</u>	<u>48</u> <u>16</u>
8	40	1.5	1а	<u>0.32</u> <u>0.31</u>	<u>57</u> <u>22</u>
9	40	1.5	1б	0.08	54
10	40	1.5	2	<u>0.11</u> <u>0.07</u>	<u>37</u> <u>10</u>
11	60	1.5	1а	0.10***	58

* Концентрации ХАТК и N-метилдиэтаноламина – по 0.5 моль/л.

** В числителе и знаменателе даны соответственно приведенная вязкость и выход полимера, растворимого и не растворимого в реакционной среде.

*** Полимер выпадает в процессе синтеза и не растворим в тетрахлорэтане; значение приведенной вязкости дано в смеси тетрахлорэтан : фенол = 1 : 1 (по объему).

кты ЯМР снимали для 10%-ных растворов со-полиэфиров в тетрахлорэтане на спектрометре WP-200 SY "Bruker" с частотой 200.13 МГц (внутренний стандарт гексаметилдисилоксан).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью нахождения оптимальных условий получения азотсодержащих сложных полиефи-ров из N-метилдиэтаноламина и ХАТК (схема (1), $x = 0$) в дихлорэтане варьировали температуру, концентрацию ТЭА и последовательность введения исходных соединений в зону реакции. Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно, наряду с полимерами, растворимыми в реакционной среде, образуются полимеры, которые в ней не растворимы. По данным рентгеноструктурного анализа, не растворимая в реакционной среде фракция по сравнению с растворимой имеет более высокую степень кристалличности (степени кристалличности равны соответственно 40 и 20%). Найдено, что не растворимый в реакцион-

ной среде полимер, как и растворимый, растворим в тетрахлорэтане, хлороформе и в большом количестве дихлорэтана.

Установлено, что полимер с наиболее высокой приведенной вязкостью и выходом образуется по методу 1а при температуре 40°C, концентрации ХАТК 0.5 и ТЭА 1.5 моль/л (табл. 1, образец 8). Варьирование температуры, концентрации ТЭА и последовательности введения исходных соединений в зону реакции не приводит к увеличению ММ полимеров. Более того, повышение температуры реакции до 60°C способствует образованию полностью не растворимого в реакционной среде сложного полиефира (табл. 1, образец 11).

Состав и строение растворимого и не растворимого в реакционной среде политефталатов N-метилдиэтаноламина, полученных в оптимальных условиях синтеза, были подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре полимеров имеется поглощение в области 1720 см^{-1} , характерное для

сложноэфирной связи. В спектре ЯМР ^1H полимеров (раствор в дейтерохлороформе) присутствуют сигналы (синглеты) при 2.05 и 7.63 м.д., соответствующие N-метильной и *n*-фениленовой группам.

Результаты термомеханических исследований растворимого и “нерасторимого” полимеров приведены на рис. 1, из которого (кривые 1 и 2) следует, что температуры размягчения полимеров (110°C) совпадают. Различие между образцами заключается в деформации, которую они достигают в области 120°C . Для растворимого и “нерасторимого” образцов эти деформации составляют соответственно 100 и 60%. Переосаждение “нерасторимого” полимера из дихлорэтанового раствора метанолом приводит к его аморфизации: термомеханические кривые переосажденного “нерасторимого” и растворимого полимеров полностью совпадают (кривые 1, 3).

По данным ТГА, 10%-ная потеря массы растворимого полимера на воздухе начинается при 280°C .

Аминосодержащий сложный полиэфир не растворим в воде, однако после добавления соляной кислоты к водной суспензии полимера за счет образования аммонийной соли полимер становится водорастворимым, но теряет растворимость в органических растворителях. По данным термомеханических испытаний (рис. 1, кривая 4), температура размягчения полимерной соли выше температуры размягчения аминосодержащего сложного полиэфира и составляет 170°C .

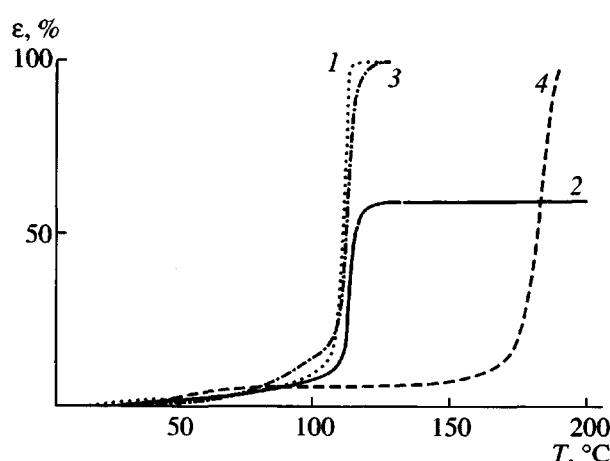


Рис. 1. Термомеханические кривые растворимого (1), не растворимого в реакционном растворе политефталата N-метилдиэтаноламина (2), переосажденного “нерасторимого” полимера (3) и хлористоводородной соли растворимого полимера (4).

В спектре ЯМР ^1H (раствор в D_2O) хлористоводородной соли политефталата N-метилдиэтаноламина хим. сдвиг *n*-фениленовых протонов смешается в более сильное поле и имеет величину 7.30 м.д.

Заметное различие в величинах хим. сдвигов *n*-фениленовых протонов политефталата N-метилдиэтаноламина и его соли (около 0.3 м.д.) позволило предположить, что для сополимера, у которого только часть аминогрупп находится в солевой форме, можно определить количество гетеротриад и гомотриад 1 и 2 и рассчитать K_m , т.е. количественно оценить его микроструктуру [3]:

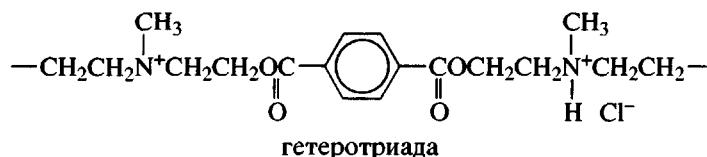
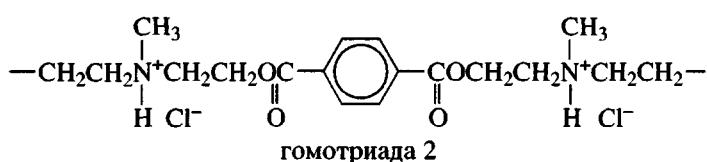


Таблица 2. Влияние условий синтеза* на приведенную вязкость и микроструктуру (K_m) (ко)политеф- и изофталатов N-метилдиэтаноламина (I) и фенолфлуорена (II)

Образец, №	Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Метод синтеза	η_{sp}^* , дЛ/г (K_m)
1	ХАТК : I**	1.0 : 1.0	1a	0.32
2	ХАИК : I**	1.0 : 1.0	1a	0.10
3	ХАТК : II***	1.0 : 1.0	1a	1.08
4	ХАИК : II***	1.0 : 1.0	1a	0.40
5	I : ХАТК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	1a	0.28 (1.09)
6	I : ХАИК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	1a	0.32
7	I : ХАТК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	1б	0.10
8	I : ХАТК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	2	0.10
9	I : ХАТК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	2a	0.58 (0.29)
10	I : ХАИК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	2a	0.31
11	I : ХАТК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	2б	0.44 (0.55)
12	I : ХАТК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	3	0.53 (0.23)
13	I : ХАИК : II	0.5 : 1.0 : 0.5	3	0.48
14	I : ХАТК : II	0.1 : 1.0 : 0.9	1a	0.70
15	I : ХАИК : II	0.1 : 1.0 : 0.9	1a	0.46
16	I : ХАТК : II	0.25 : 1.0 : 0.75	1a	0.45
17	I : ХАИК : II	0.25 : 1.0 : 0.75	1a	0.33
18	I : ХАТК : II	0.75 : 1.0 : 0.25	1a	0.38
19	I : ХАИК : II	0.75 : 1.0 : 0.25	1a	0.34

* Синтез (ко)полимеров проводили в дихлорэтане при 40°C, концентрации дихлорангидрида 0.5 моль/л и концентрации ТЭА 1.0 моль/л в течение 1 ч. Выход сополимеров составляет 87–98%.

** Концентрация дихлорангидрида 0.5 моль/л, концентрация ТЭА 1.5 моль/л.

*** Концентрация дихлорангидрида 0.2 моль/л, концентрация ТЭА 0.4 моль/л.

Для проверки этого предположения действием соляной кислоты на политефталат N-метилдиэтаноламина 85% его аминогрупп перевели в хлористоводородную соль. Полученный сополимер растворялся в воде и не растворялся в органических растворителях.

В спектре ЯМР ^1H (раствор в D_2O) сополимера наряду с синглетами при 7.63 и 7.30 м.д. от *n*-фениленовых протонов аминосодержащего полимера (гомотриада 1) и его 100%-ной соли (гомотриада 2) появляется квадруплетный сигнал в области 7.4 м.д., который, в соответствии с данными работы [10], может быть отнесен к гетеротриаде.

Вычисленная по данным спектра ЯМР ^1H величина K_m сополимера оказалась равной 0.39, что указывает на блочное распределение солевых групп в макромолекулах. Обращает на себя внимание тот факт, что содержание гетеротриад в сополимере практически не изменилось после выдерживания раствора сополимера в D_2O при комнатной температуре в течение недели. Стабильность микроструктуры такого сополимера позволяет использовать протекающую с высокой скоростью реакцию солеобразования для гидрофилизации наружного слоя глобулы аминосодержащего сложного полиэфира.

На основе найденных оптимальных условий синтеза политефталата N-метилдиэтаноламина (табл. 1) были получены сополите- и изо- фталаты N-метилдиэтаноламина и бисфенолов (схема (1)): температура 40°C, концентрация дихлорангидрида и ТЭА в дихлорэтане 0.5 и 1.0 моль/л, продолжительность реакции 1 ч.

При синтезе сополимеров на основе фенол-флуорена были использованы как различное соотношение сомономеров, так и разные способы введения исходных соединений в зону реакции. Состав и строение сополимеров устанавливали методами элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР ¹Н. Приведенные вязкости и значения K_m сополимеров даны в табл. 2 (образцы 5–19). Как видно, при введении ХАТК в зону реакции в твердом виде (метод 1а) образуется сополимер статистического строения с $K_m = 1.09$ (табл. 2, образец 5). При проведении сополиконденсации двустадийными и постадийным способами образуются сополимеры блочного строения с $K_m = 0.29$ (табл. 2, образец 9), 0.55 (табл. 2, образец 11) и 0.23 (табл. 2, образец 12). В случае $K_m = 0.23$ число звеньев в сополимере $n = 7.3$ для аминосодержащего блока и $m = 10.9$ для арилатного блока (схема (1), $x = 0.5$).

Результаты термогравиметрического анализа показали, что интенсивное разложение сополимера с $K_m = 1.09$ (табл. 2, образец 5) на воздухе начинается при 300°C. Температура размягчения сополимера составляет 200°C. В отличие от политефталата N-метилдиэтаноламина сложные сополиэфиры, содержащие фенолфлуорен и полученные при эквимольном соотношении сомономеров (табл. 2, образцы 5, 7–9, 11, 12), растворяются не только в хлороформе, дихлорэтане и тетрахлорэтане, но также при нагревании в диоксане, ДМСО, ДМФА, нитробензоле и ДМАА. Интересно отметить тот факт, что микроструктура макромолекул оказывает влияние на растворимость полимеров. Так, сополимеры блочного строения с $K_m = 0.29$ и 0.23, в отличие от статистического полиэфира с $K_m = 1.09$, не растворяются в ТГФ и бензole даже при нагревании.

При увеличении содержания фенолфлуорена в структуре сложного сополиэфира растворимость сополимеров заметно ухудшается. Так, сополимер с соотношением N-метилдиэтаноламина и фенолфлуорена 0.75 : 0.25 (табл. 2, образец 18)

Таблица 3. Влияние соотношения мономеров на приведенную вязкость и микроструктуру (K_m) (ко)полите- и изофтальатов N-метилдиэтаноламина (I) и фенолфталеина (III) или диметилдиана (IV) (метод синтеза 1а)

Образец, №	Мономеры	Мольное соотношение мономеров	η_{sp}^* , дL/g (K_m)
1	ХАТК : III**	1.0 : 1.0	1.31
2	ХАИК : III**	1.0 : 1.0	0.22
3	I : ХАТК : III	0.1 : 1.0 : 0.9	0.22
4	I : ХАИК : III	0.1 : 1.0 : 0.9	0.25
5	I : ХАТК : III	0.25 : 1.0 : 0.75	0.34
6	I : ХАИК : III	0.25 : 1.0 : 0.75	0.29
7	I : ХАТК : III	0.5 : 1.0 : 0.5	0.31 (0.91)
8	I : ХАИК : III	0.5 : 1.0 : 0.5	0.20
9	I : ХАТК : III	0.75 : 1.0 : 0.25	0.43
10	I : ХАИК : III	0.75 : 1.0 : 0.25	0.34
11	ХАТК : IV**	1.0 : 1.0	1.21
12	ХАИК : IV**	1.0 : 1.0	0.45
13	I : ХАТК : IV	0.1 : 1.0 : 0.9	0.41
14	I : ХАИК : IV	0.1 : 1.0 : 0.9	0.67
15	I : ХАТК : IV	0.25 : 1.0 : 0.75	0.45
16	I : ХАИК : IV	0.25 : 1.0 : 0.75	0.41
17	I : ХАТК : IV	0.5 : 1.0 : 0.5	0.36 (0.97)
18	I : ХАИК : IV	0.5 : 1.0 : 0.5	0.50
19	I : ХАТК : IV	0.75 : 1.0 : 0.25	0.38
20	I : ХАИК : IV	0.75 : 1.0 : 0.25	0.49

* Синтез (ко)полимеров проводили в дихлорэтане при 40°C, концентрации дихлорангидрида 0.5 моль/л и концентрации ТЭА 1.0 моль/л в течение 1 ч. Выход сополимеров составляет 87–98%.

** Концентрация дихлорангидрида 0.2 моль/л, концентрация ТЭА 0.4 моль/л.

растворяется в ТГФ, диоксане, ДМСО и бензоле, в то время как сополимер с соотношением звеньев N-метилдиэтаноламина и фенолфлуорена 0.10 : 0.90 (табл. 2, образец 14) теряет такую способность.

При переходе от сополитефталатов к сополизофтальатам растворимость полимеров заметно улучшается. Сополизофтальат N-метилдиэтаноламина и фенолфлуорена с соотношением мономеров 0.75 : 0.25 (табл. 2, образец 19) в отличие от соответствующего сополитефталата растворяется в нитрометане и ацетонитриле, а сополизофтальат N-метилдиэтаноламина и фенол-

флуорена с соотношением мономеров 0.10 : 0.90 (табл. 2, образец 15) – в ТГФ, диоксане и бензоле.

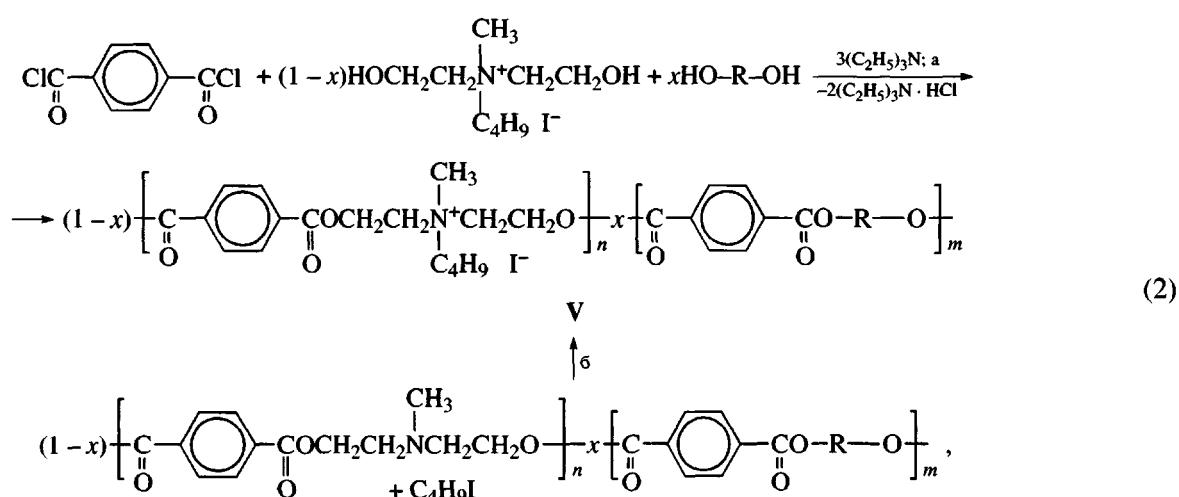
В аналогичных условиях синтезированы сополите- и сополизофталаты N-метилдиэтаноламина с фенолфталеином и диметилдианом (табл. 3, образцы 3–10, 13–20).

Состав и строение сополимеров были установлены методами элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . Было найдено, что проведение сополиконденсации по методу 1а, как и в случае сополитефталата N-метилдиэтаноламина и фенолфлуорена, приводит к образованию сложных сополиэфиров статистического строения с $K_m = 0.91$ (табл. 3, образец 7) и $K_m = 0.97$ (табл. 3, образец 17). Эти сополимеры начинают интенсивно разлагаться на воздухе при 300°C. Температура размягчения таких полимеров со-

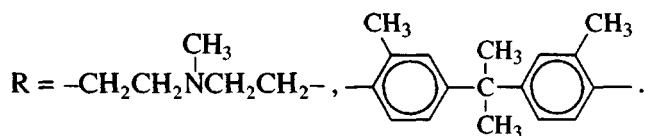
ставила 180 и 140°C (соответственно для образцов 7 и 17 табл. 3).

Все сополимеры на основе фенолфталеина и диметилдиана, как сополимеры фенолфлуорена, хорошо растворяются в хлороформе, дихлорэтане, тетрахлорэтане, диоксане, ДМАА, ДМФА и нитробензоле, но в отличие от последних не растворяются в ДМСО и бензоле.

Для придания амифильных свойств аминосодержащим полимерам была проведена реакция кватернизации их аминогрупп. Как уже отмечено, возможны два направления такого синтеза: (ко)поликонденсация с участием кватернизованных диола или реакция аминосодержащего полимера с галоидалкилом, например, с йодистым бутилом:



где



При проведении акцепторно-катализитической сополиэтерификации ХАТК с N-бис-(гидроксиэтил)бутилметиламмоний йодидом и N-метилдиэтаноламином в дихлорэтановом растворе (метод 1а, 40°C, мольное соотношение сомономеров 0.5 : 0.5) получен сополимер V (схема (2), путь а). Растворимая в реакционном растворе фракция сополимера содержит 15% кватернизированных

звеньев. Эта фракция растворима в хлороформе и тетрахлорэтане и не растворима в метаноле, ДМАА и воде.

Встречным синтезом сополимер V получен кватернизацией политефталата N-метилдиэтаноламина йодистым бутилом в дихлорэтановом растворе при 40°C в течение 12 ч (схема (2), путь б).

Такой сополимер V с 7% кватернизированных звеньев растворим в хлороформе, тетрахлорэтане и хлороформе и не растворим в воде.

В спектре ЯМР ^1H кватернизированных сополимеров имеются синглеты 7.70 (гомотриада 1) и 7.52 м.д. (гомотриада 2) и квадруплет в области

7.63 м.д. (гетеротриада). Вычисленные K_m сополимеров равны соответственно 0.66 и 0.17, т.е. сополимеры V имеют блочное распределение звеньев.

Сополимер с кватернизованными аминогруппами получен также акцепторно-катализитической сополиконденсацией ХАТК с N-бис-(гидроксиэтил)бутилметиламмоний йодидом и диметилдиамоном при мольном соотношении сомономеров 0.1 : 0.9 (схема (2), путь а). Состав полученного сополимера с $\eta = 0.57$ дL/g (выход 95%) подтвержден данными элементного анализа.

Найдено, %: C 73.80; H 5.77; I 3.17.
Для $C_{242}H_{222}O_4N_1$
вычислено, %: C 74.33; H 5.68; I 3.25.

Сополимер растворим в хлороформе, дихлорэтане, тетрахлорэтане, диоксане, нитробензоле, при нагревании в DMAA и не растворим в воде.

В спектре ЯМР 1H сополимера (в тетрахлорэтане) имеются сигналы 7.78 и 7.51 м.д. (гомотриады) и сигнал в области 7.60 м.д. (гетеротриада). Вычисленная величина $K_m = 0.14$, что свидетельствует о блочном строении полимерной цепи.

Таким образом, полученные результаты показали, что сложные полиефиры на основе N-метилдиэтаноламина могут быть использованы для решения задачи синтеза биомиметических структур. Метод ЯМР 1H позволяет определять микроструктуру сополимеров, содержащих как солевые, так кватернизованные аммонийные группы.

Авторы выражают искреннюю признательность А.Р. Хохлову за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Physica. A. 1998. V. 249. № 1. P. 253.
- Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Гринберг В.Я., Дубовик А.С., Галаев И.Я., Маттиасок Б., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 637.
- Vasnev B.A., Vinogradova C.B., Markova G.D., Vojtekuñas B.Yo. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 412.
- Vinogradova C.B., Vasnev B.A. // Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
- Smedley I. // J. Chem. Soc. 1905. V. 87. № 3. P. 1249.
- Bilimeyer F.W., Eckard A.D. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 103.
- Свойства органических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1984.
- Салазкин С.И., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. Деп. в ВИНИТИ 14.04.75, № 1064.
- Коршак В.В., Виноградова С.В., Васнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1329.
- Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Perfilov Yu.I., Okulevich P.O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 2209.

Synthesis of Amino-Containing Copolyesters

G. D. Markova, V. A. Vasnev, M. L. Keshtov, S. V. Vinogradova, and O. G. Garkusha

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Amino-containing homo- and copolymers were prepared from tere- and isophthaloyl dichlorides, N-methyldiethanolamine, and bisphenol by acceptor-catalytic (co)polyesterification aimed at the synthesis of biomimetic condensation heterochain copolymers. Depending on the copolycondensation technique used, copolymers with different microstructures varying from random to block were formed. It was demonstrated that 1H NMR spectroscopy is helpful for estimating the microstructure of N-methyldiethanolamine copolyterephthalate in which a part of amino groups was converted to hydrochloric salt or quaternized by butyl iodide.