

УДК 541.64+547.233.4

*О.М. Бурмістр*

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ ПОЛІОНЕНІВ НА ОСНОВІ  
ДИГІДРОКСИЛОВМІСНИХ ТРЕТИННИХ ДІАМІНІВ І ДИГАЛОГЕНІДІВ**

**ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ**

Вивчення впливу органічних і водо-органічних розчинників на закономірності реакції одержання полііоненів на основі дигідроксидовмісних третинних діамінів і дигалогенідів. Розроблено метод отримання вищевказаних полііоненів різної будови та молекулярної маси.

**Вступ**

В наш час актуальною проблемою хімії високомолекулярних сполук є створення полімерних матеріалів з новим комплексом властивостей і пошук раціональних шляхів їх застосування у різних областях науки і техніки.

Серед водорозчинних полімерів полііонени (ПІ) займають особливо місце завдяки важливим комплексом властивостей. Це біологічноактивні речовини, полімерні каталізатори інгібітори корозії та ін. Основним методом синтезу полііоненів є реакція третинних діамінів (ДА) з дигалогенідами (ДГ). Використовуючи різні за будовою ДА і ДГ можливо варіювати властивості полімерів широкою областю. Але не дивлячись на широкий спектр мономерів, пошук нових є актуальним завданням в області хімії і фізики водорозчинних полімерів. Перспективними сполуками для синтезу ДА і ДГ є ряд епоксипохідних 1,2-епоксі-4,7-діоксінонен-8. Раніше [6] було показано, що при реакції вищевказаних діепоксидів з соляною кислотою одержують дигідроксидовмісні ДХ, а з диметиламінами – дигідроксидовмісні ДА. При подальшій реакції цих мономерів одержують полііонени різної будови і молекулярної маси. Проте закономірності даної реакції вивчені недостатньо.

Тому метою даної роботи є вивчення закономірностей реакції утворення поліелектроліту на основі дигідроксидовмісних ДА і ДГ.

Синтез ПІ здійснювали згідно зі схемою реакції.

Методика синтезу ДА і ДГ та їх властивості наведені в [6].

Будову синтезованих ПІ підтверджено з використанням елементного аналізу (табл. 1) та ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах ПІ з'являється

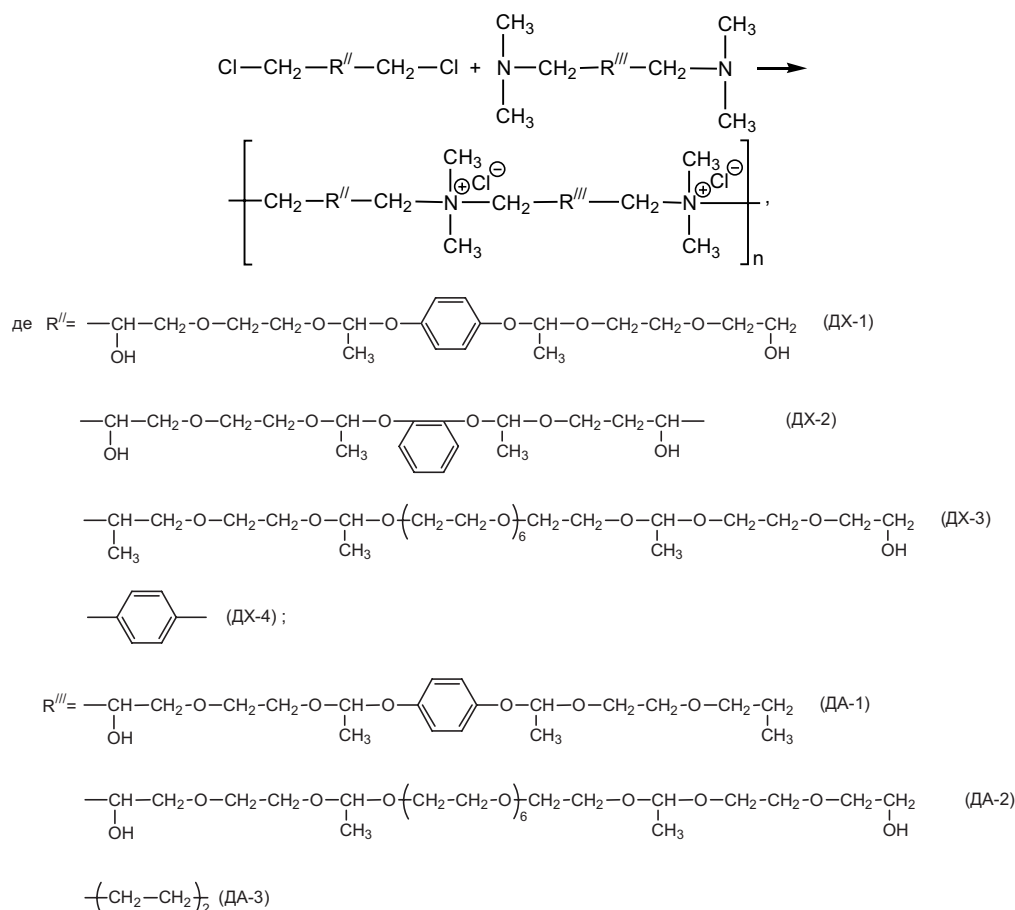
сильна широка смуга поглинання валентних коливань кристалізаційної води  $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , що відповідає високомолекулярним четвертинним амонієвим сполукам; відсутні спектри, що характерні для функціональних груп мономерів:  $2780\text{--}2840\text{ см}^{-1}$  – валентні коливання N–CH<sub>3</sub> групи;  $660\text{ см}^{-1}$  – валентні коливання C–Cl групи у ПІ. При цьому зберігаються характерні полоси поглинання атомів і груп макромолекули ПІ, відповідні вихідним молекулам мономерів. В ІЧ-спектрах одержаних алкілароматичних сполук наявні смуги коливань бензольного фрагмента в області  $1620\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ . Властивості синтезованих ПІ наведені у табл. 1.

Синтезовані ДА і ДХ добре розчинні в органічних розчинниках і погано розчинні у воді. ПІ, одержані за реакцією синтезованих ДА (ДА-1,2) з алкілароматичними ДХ (ДХ-4) і синтезованих ДХ (ДХ-1,2,3) з аліфатичними (ДА-3), добре розчинні у воді, метанолі, етанолі, формаміді. Проте ПІ одержані за реакцією деяких синтезованих ДА і ДХ нерозчинні у воді, а розчинні в етанолі, метанолі, формаміді, та суміші розчинників ацетон–вода, ацетон–етанол, ацетон–метанол. Одержати ПІ у суміші ацетон–вода з достатньо великою молекулярною масою (приведена в'язкість –  $\eta_{\text{внп}}/\text{с}$  при концентрації полімерів 0,1 г/дл) неможливо, тому що при додаванні води у реакційну суміш можливе передозування її, а це призводить до погіршення розчинності мономерів і продуктів зростання ланцюга полімеру. При синтезі ПІ у суміші ацетон–метанол, ацетон–етанол вихідні мономери і утворений ПІ добре розчинні, проте молекулярна маса невелика. Це пов'язано з тим, що швидкість реакції утворення ПІ у великому сту-

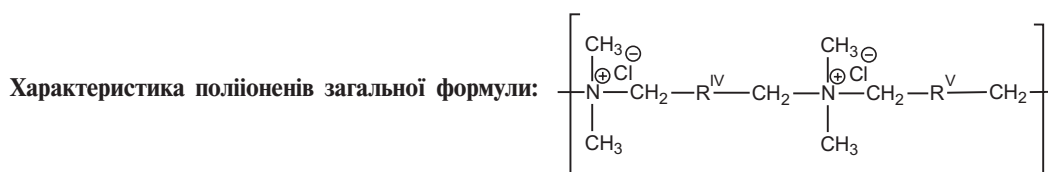
В'язкість та розчинність полііоненів одержаних у різних розчинниках. Концентрація мономерів – 0,2 моль/л.  
Тривалість реакції – 10 годин. Температура – 45°C

№ з/п	ДА	ДХ	Розчинник (співвідношення)	$\eta_{\text{шт}}/\text{с}$	Розчинність*	Вихід, %
1	ДА-3	ДХ-1	ацетон-вода (70:30)	0,72	+	96,50
2			ацетон-вода (60:40)	0,84	-	88,43
3			ацетон-вода (50:50)	0,98	-	97,57
4			ацетон-вода (змінний склад)	1,64	-	93,21
5			ацетон-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (30:70)	0,85	-	95,17
6			ацетон-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50:50)	0,92	+	93,18
7			ацетон-CH <sub>3</sub> OH (60:40)	0,78	+	94,39
8	ДА-2	ДХ-4	ацетон-вода (70:30)	0,80	+	96,35
9			ацетон-вода (60:40)	0,85	-	86,84
10			ацетон-вода (50:50)	1,05	-	83,52
11			ацетон-вода (50:50 змінний склад)	1,94	-	89,35
12			ацетон-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (30:70)	0,92	+	93,41
13			ацетон-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50:50)	0,98	+	98,45
14			ацетон-CH <sub>3</sub> OH (60:40)	0,74	+	95,18
15	ДА-2	ДХ-2	ацетон-вода (70:30)	0,48	-	93,58
16			ацетон-вода (60:40)	0,36	+	83,75
17			ацетон-вода (50:50)	0,28	-	80,67
18			ацетон-вода (50:50 змінний склад)	0,30	-	84,59
19			ацетон-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (60:40)	0,53	+	96,17
20			ацетон-CH <sub>3</sub> OH (60:40)	0,44	+	95,31
21			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,38	+	98,15
22			CH <sub>3</sub> OH	0,35	+	93,59
23			HCONH <sub>2</sub>	0,41	+	92,35

Примітка: «+» – добре розчинні полімери; «-» – нерозчинні або частково розчинні полімери.



Схема



Назва	R <sup>IV</sup>	R <sup>V</sup>	η <sub>спт</sub> /С, дл/г	Вміст хлору, %	
				знайдено	визначено
33**	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	$\text{---CH---R---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---R---CH---}$   OH	3,02	7,73	8,26
31	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	$\text{---CH---R---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---R---CH---}$   OH	2,59	10,58	11,04
32	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	$\text{---CH---R---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---R---CH---}$   OH	2,06	10,46	11,04
21*	$\text{---CH---R---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---R---CH---}$   OH	$\langle \text{benzene ring} \rangle$	6,35	8,84	9,31
23	$\text{---CH---R---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---R---CH---}$   OH	$\text{---CH---R---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---R---CH---}$   OH	6,75*	4,69	5,10
11	$\text{---CH---R---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---R---CH---}$   OH	$\text{---CH---R---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---R---CH---}$   OH	9,17*	6,92	7,40
14	$\text{---CH---R---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---R---CH---}$   OH	$\langle \text{benzene ring} \rangle$	8,25	7,54	8,07
13	$\text{---CH---R---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---R---CH---}$   OH	$\text{---CH---R---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---R---CH---}$   OH	5,84	6,92	7,32

Примітка: R =  $\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH---O---}$ ; \* – приведена в'язкість ПІ в етанолі; \*\* – перша цифра – це ДА (ДА-1,2,3), друга цифра – це ДХ (ДХ-1,2,3,4).

пені залежить і від діелектричної проникності розчинника. Діелектрична проникність у суміші ацетон–вода більша, ніж у суміші ацетон–метанол, ацетон–етанол [1], тому і швидкість утворення полімеру у суміші ацетон–вода вища.

Аналіз вивчення особливостей реакції утворення ПІ у різних розчинниках та у суміші розчинів дозволяє розробити спосіб одержання ПІ на основі синтезованих ДА та ДХ, тобто вихідні мономерні розчиняються в ацетоні. У цих умовах реакція відбувається до початку осадження продуктів реакції, після цього додають суміш H<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH з вмістом C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 70 об.%. Цю операцію необхідно повторювати до припинення осадження полімеру. Суть цього методу наступна: зі збільшенням ступеня перетворення реакції зменшується розчинність продукту зростання ланцюга полімеру, а, отже, і їх реакційна здатність за рахунок згортання. Додавання суміші

H<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH приводить до покращення розчинності зростаючого ланцюга полімеру, а, отже, і зміна конформації макромолекули цього полімеру таким чином, що кінцеві функціональні групи знаходяться на поверхні клубка полімеру, є доступними для реакції. Крім того, при додаванні до реакційного середовища суміші розчинників H<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH збільшується діелектрична проникність реакційного середовища, що також сприяє швидкості реакції утворення полімеру, а отже зростанню молекулярної маси полімеру.

Характеристики полімерів синтезованих даним методом наведені в табл. 2.

#### Висновки

Таким чином вивчення впливу закономірностей реакції одержання полііоненів на основі дигідроксиліовмісних третинних діамінів і дигалогенідів дозволяє розробити метод їх одержання різної будови та молекулярної маси.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бурмістр М.В., Бурмістр Е.М. Алкилароматические полиионены: монография. — Днепропетровск, 2005. — 239 с.
2. Werner Jaeger, Joerg Bohrisch, Andre Laschewsky. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes / / Progress in Polymer Science. — 2010. — Vol.35. — P.511-577.
3. Sharlene R. Williams, Timothy E. Long. Recent advances in the synthesis and structure—property relationships of ammonium ionenes // Progress in Polymer Science. — 2009. — Vol.34. — P.762-782.
4. Tant M.R., Mauritz K.A., Wilkes G.L. Ionomers: synthesis, structure, properties, and applications. — London: Blackie Academic and Professional, 1997. — 532 p.
5. Aliphatic poly(oxytetramethylene)ionenes: effect of counter-anion on the properties and morphology / Yuko Ikeda, Junya Yamato, Takeshi Murakami, Kanji Kajiwara // Polymer. — 2004. — P.8367-—8375.
6. Синтез мономерів на основі оксиранових сполук і полііоненів на їх основі / О.М. Бурмістр, О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопросы химии и химической технологии. — 2009. — № 3. — С.37–43.

Надійшла до редакції 11.10.2013