

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ.
ПОЛИАМИДОБЕНЗОКСАЗОЛЫ

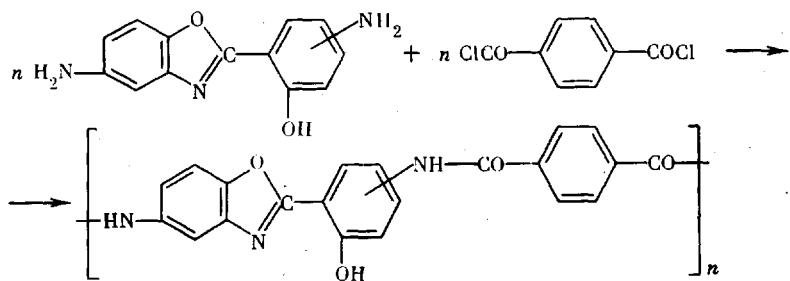
Колот В. Н., Кудрявцев Г. И., Литовченко Г. Д.,
Кравченко В. Г., Квитко И. Я.

Из ароматических 5-амино-2-(2'-окси-5'-или 4'-аминофенил)бензоксазолов и терефталоилхлорида методом низкотемпературной поликонденсации синтезированы полиамидоарилазолы. Показано, что приведенная вязкость полимеров зависит от химического строения мономеров. Установлено, что синтезированные полимеры образуют внутрикомплексные соединения с металлами переменной валентности.

Ранее [1] была показана возможность получения реакционноспособного полиоксифенилбензимидазолтерефталамида, реагирующего с солями металлов с образованием полимерных термостойких хелатов.

Представляло интерес изучить способность к комплексообразованию полиамидов, содержащих бензоксазольные кольца.

С этой целью методом низкотемпературной поликонденсации синтезировали полиоксифенилбензоксазолтерефталамиды, отличающиеся изомерным положением амидной связи (по отношению к основной цепи), из терефталоилхлорида (TX) и 5-амино-2-(2'-окси-5'-или 4'-аминофенил)бензоксазолов по схеме



Исследовали основные закономерности реакции: влияние природы растворителей, концентрации исходных мономеров и температуры на молекулярные массы образующихся полимеров.

При изучении условий синтеза были опробованы растворители: ДМАА и N-метил-2-пирролидон (МП).

Из рис. 1, а видно, что при проведении поликонденсации в ДМАА и МП удалось получить полимер мета-структуры II со значениями приведенных вязкостей 10 и 9,2 дL/g, в то время как для полимера I с пара-положением амидной связи эти величины составляли 3,6 и 4,4 дL/g, причем в том и другом случае полимеры выпадали в осадок.

Известно, что значение молекулярных масс полимеров, осаждающихся из раствора, определяется временем, необходимым для полного заверше-

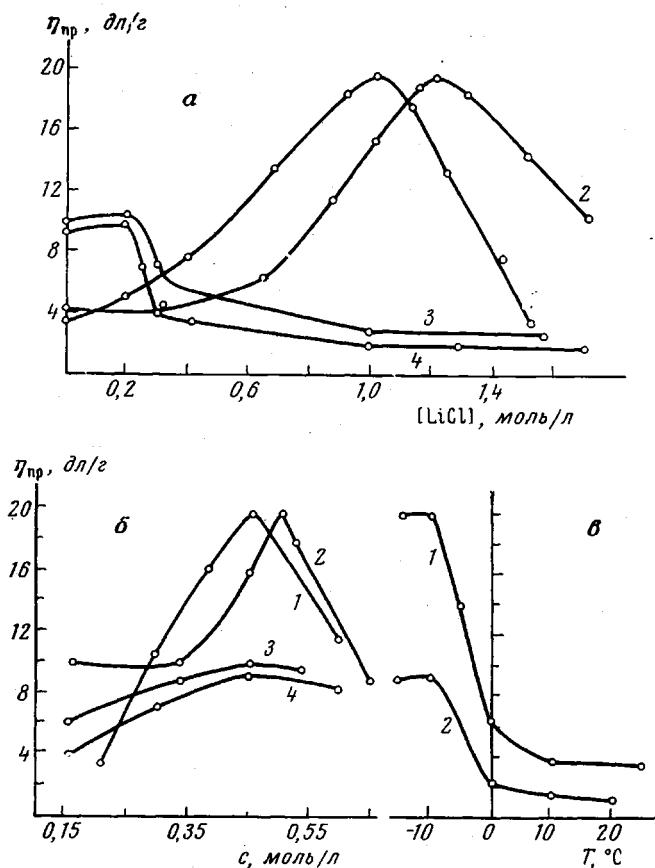


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимеров от концентрации LiCl в растворителях (а), от концентрации мономеров (б) и от температуры реакции (в)

а — 10°, синтез в ДМАА (1, 3) и МП (2, 4) при концентрации мономеров 0,45 (1, 3) и 0,50 моль/л (2, 4); 1, 2 — I, 3, 4 — II;
б — 40°, синтез в ДМАА (1, 3) и МП (2, 4); 1, 2 — I, 3, 4 — II;
концентрация LiCl, моль/л: 1 — 1,0; 2 — 1,2; 3, 4 — 0,2; в — концентрация мономеров в ДМАА 0,45 моль/л: 1 — I, 1,0 моль/л
LiCl; 2 — II, 0,2 моль/л LiCl

ния полимерообразования [2]. Появление осадка при синтезе мета-полимера II наблюдалось через несколько минут после введения эквимольного количества ТХ; видимо, время пребывания полимера в растворе было достаточным для образования высокомолекулярного продукта. Невысокие значения молекулярных масс пара-полимера I обусловлены тем, что замена мета-диаминной компоненты приводит к резкому снижению растворимости полимера, в связи с чем он осаждался из реакционной среды при внесении первых порций ТХ.

Повышение растворяющей способности растворителей путем добавления к ним соли, как и следовало ожидать [3], увеличило время пребывания полимеров в растворе и повысило их молекулярные массы.

Введение хлористого лития в количестве 0,2 моль/л к ДМАА и МП при получении мета-полимера продлило «время жизни» растворов и увеличило молекулярные массы ($\eta_{sp}=10,4$ и $9,8 \text{ dl/g}$). Для получения высокомолекулярного ($\eta_{sp}=20 \text{ dl/g}$) труднорастворимого пара-полимера требовалось большее количество хлористого лития — 1,0 и 1,2 моль/л. Различный характер зависимости молекулярной массы полимеров от концентрации соли обусловлен, вероятно, возрастанием жесткости полимерной цепи при замене мета-компоненты пара-производным и согласуется с данными работы [4], в которой изучен синтез поли-*m*- и *n*-фенилентерфталамидов.

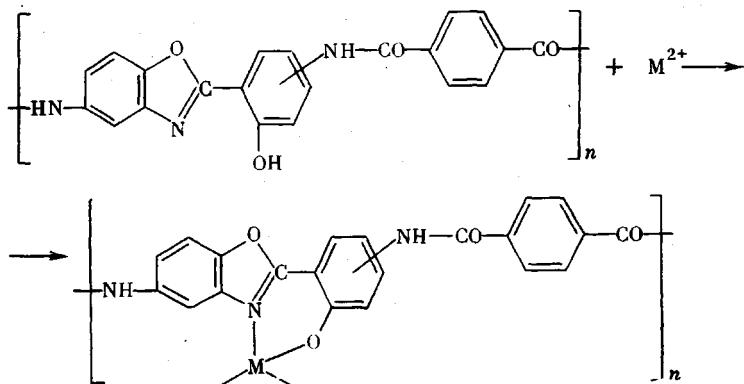
Следует отметить, что растворы *пара*-полимера в ДМАА с 1,0 моль/л LiCl оказались значительно более стабильными (не осаждались в течение 1 месяца), чем в МП с 1,2 моль/л LiCl, из которых по окончании реакции полимер выпадал в осадок.

Введение хлористого лития в растворители в количествах, превышающих оптимальные значения, привело к понижению приведенных вязкостей обусловленному «высаливанием» полимеров [5].

Кроме природы растворителей на величину молекулярной массы полимеров и устойчивость реакционных растворов в значительной степени влияет объем используемых для синтеза растворителей. При выборе оптимальных концентраций исходных соединений для синтеза труднорастворимого *пара*-полимера I такими растворителями служили амидно-солевые системы, содержащие 1,0 и 1,2 моль/л LiCl, а для *мета*-полимера — содержащие 0,2 моль/л LiCl. Зависимость приведенной вязкости от концентрации исходных соединений носила экстремальный характер (рис. 1, б). Для *пара*-полимера влияние концентрации мономеров описывается кривой с резко выраженным максимумом, что связано со значительной чувствительностью полимера I к изменению объема растворителя и, вероятно, обусловлено большей жесткостью *пара*-полимерной цепи. В отличие от него, исследуемая зависимость для *мета*-полимера выражалась плавной кривой. Из рис. 1, б видно, что наиболее высокомолекулярные полимеры как *пара*-, так и *мета*-структуры получены в интервале концентраций мономеров 0,45—0,5 моль/л. При проведении поликонденсации *пара*-полимера в МП с добавкой 1,2 моль/л LiCl стабильные растворы (полимер не выпадал в осадок) получены только при понижении концентрации мономеров до 0,155 моль/л. Разбавленные растворы (0,155 моль/л и ниже), в отличие от концентрированных, могли довольно долго существовать в метастабильном состоянии. Наиболее высокомолекулярные полимеры, как видно из рис. 1, в, независимо от химического строения, образуются при температуре -10° .

Таким образом, для образования стабильных высокомолекулярных растворов полимеров целесообразно проводить поликонденсацию в амидно-солевых системах при концентрации исходных соединений 0,45—0,5 моль/л и температуре -10° .

Синтезированные полиоксифенилбензоксазолтерефталамиды, содержащие хелатофорный узел (азот и фенольную группу) по аналогии с [1] образовывали внутрикомплексные соединения с переходными металлами по схеме



где $M^{2+} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$.

Получение полимерных комплексов проводили путем гетерогенной обработки пленок растворами солей в ДМФ, взятых в количестве, соответствующем мольному соотношению металла : лиганд = 1:2.

К статье Колот В. М. и др.

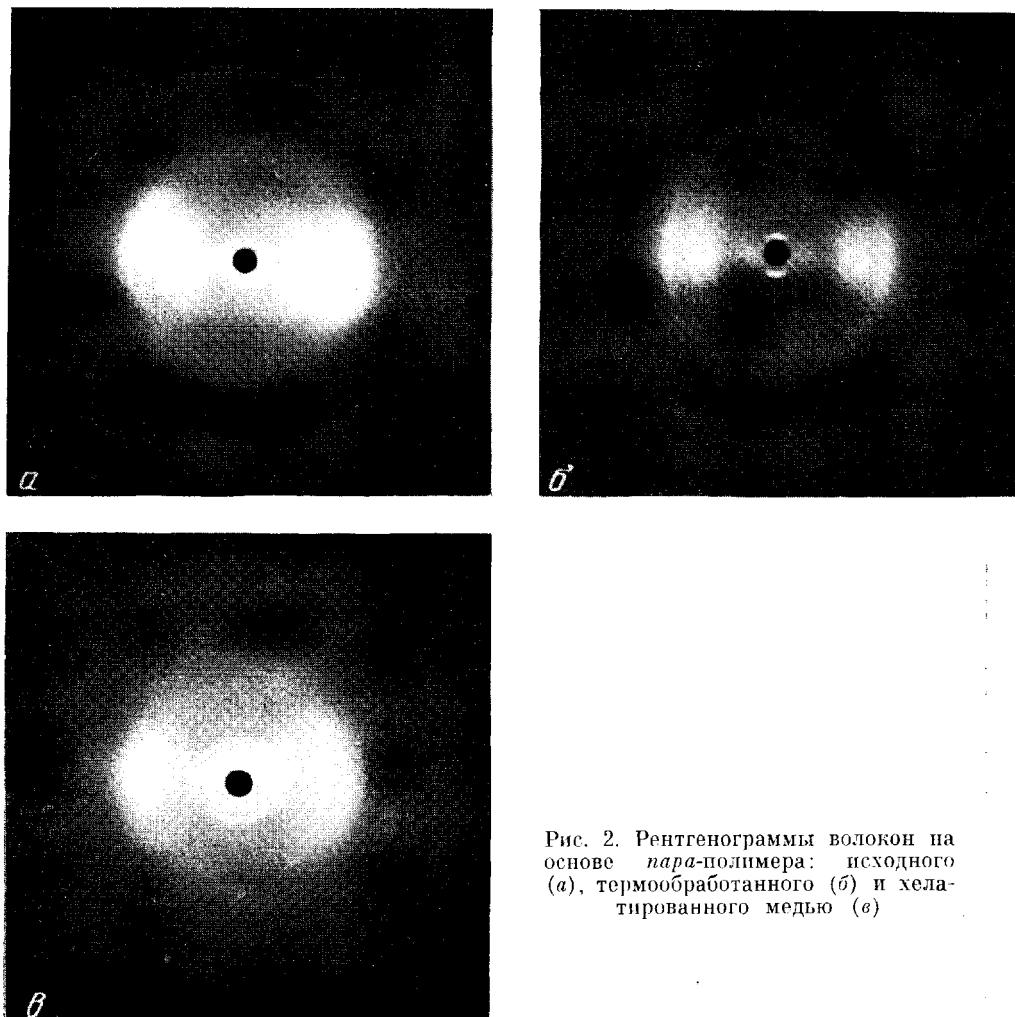


Рис. 2. Рентгенограммы волокон на основе *пара*-полимера: исходного (a), термообработанного (б) и хелатированного медью (в)

К статье Кузнецова Ю. П. и др. стр. 555

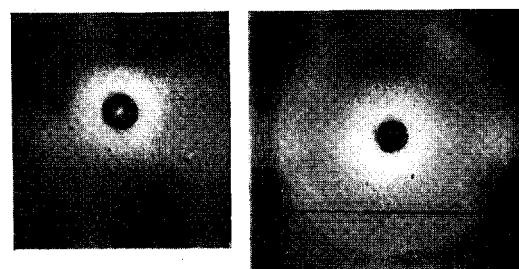


Рис. 4. Рентгенограммы фракций ПИС, не растворимых в горячем метилэтилкетоне. Полимер получен при гидролизе ДЭЦ: а — в среде мономера; б — в бензоле

Таблица 1

Свойства полиоксифенилбензоксазолтерефталамидных пленок до и после термоупрочнения

Пленка	Полимер	Прочность, сН/см ²	Количество меди в полимерном комп- лексе, %	
			найдено	вычислено
Исходная	I	741	—	—
	II	528	—	—
Хелатированная до про- гревания	I	620	7,42	7,57
	II	480	7,34	7,57
Исходная, прогретая 1 час при 350° в вакууме	I	1374	—	—
	II	580	—	—
Хелатированная после прогревания 1 час при 350° в вакууме	I	1237	1,32	7,57
	II	455	7,32	7,57

На примере взаимодействия полимеров с ацетатом меди показано, что количество образующихся хелатных связей определяется структурой исследуемых полимеров.

Из табл. 1 видно, что исходные пленки из *пара*- и *мета*-полимеров, обладая способностью к комплексообразованию, реагируют количественно с ацетатом меди (7,34; 7,42 % Cu).

Проведенное прогревание позволило упрочнить пленки из *пара*-полимера и не вызвало изменений прочностных показателей пленки из *мета*-полимера. Однако термоупрочненная пленка из *пара*-полимера не реагировала с ацетатом меди, в отличие от *мета*-пленки, которая, как показано ниже, в процессе прогревания не ориентировалась и поэтому продолжала оставаться способной к комплексообразованию.

Исследование химической структуры пленок в процессе хелатирования проводилось методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах исходных пленок наблюдаются характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям фениленовых колец (1600, 1490, 1020 см⁻¹), валентным и деформационным колебаниям амидных связей (3320, 3080, 1665, 1540 см⁻¹), деформационным колебаниям ОН-связей (1390 см⁻¹), колебаниям пятичленного цикла (970 см⁻¹). Хелатирование пленок приводит к перераспределению полос поглощения в области спектра 400–1500 см⁻¹, а также исчезновению деформационного колебания ОН-групп (1390 см⁻¹), что свидетельствует об образовании координационных связей с участием меди.

Термическая обработка пленки из полимера *пара*-структуры приводит к кристаллизации, что подтверждается исчезновением полосы 1640 см⁻¹ и сужением полос валентных колебаний NH-связей (3320, 3080 см⁻¹), ранее отмеченным для поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида при их кристаллизации [6]. В спектре прогретой пленки из полимера II не наблюдалось никаких изменений. Таким образом, причина небольшого содержания металла в пленке из *пара*-полимера (табл. 1; Cu — 1,32 %), подвергнутой предварительному прогреванию, обусловлена затруднением проникновения металла в более плотные кристаллические участки.

Данные рентгеноструктурного анализа волокна на основе *пара*-полимера подтвердили выводы, сделанные на основании ИК-спектроскопии. Как видно из рентгенограммы (рис. 2), исходный образец имел плохую ориентацию и низкую степень кристалличности. На экваторе наблюдались четыре размытых рефлекса и сильное диффузное рассеяние, что свидетельствовало о ближнем порядке в направлении, перпендикулярном оси текстуры. Вдоль оси волокна упорядоченность была выше.

Таблица 2

Элементный состав хелатных полимеров

Металл	Вычислено, %					Найдено, %				
	C	H	N	M	O	C	H	N	M	O
Mn	63,40	3,02	10,57	6,91	16,10	62,15	3,07	10,80	7,10	16,88
Co	60,37	3,35	10,06	7,06	19,16	60,62	3,31	10,96	6,26 *	18,55
Ni	63,10	3,00	10,52	7,35	16,03	62,15	3,10	10,49	7,18	17,08
Cu	60,03	3,34	10,00	7,57	19,06	59,52	3,30	10,96	7,42 *	18,80
Zn	59,86	3,32	9,98	7,84	19,00	59,12	4,31	10,59	7,67 *	18,31

* Эти хелаты имели состав, соответствующий комплексу с включением 1 молекулы воды.

Уменьшение интенсивности диффузного пятна и появление более четких рефлексов в образце, подвергнутом термообработке, свидетельствовало о происходящих в нем процессах кристаллизации. В хелатированном медью образце, по сравнению с термообработанным, наблюдалось сохранение упорядоченности в направлении, совпадающем с осью волокна, и понижению ее в перпендикулярном направлении.

Исходные вещества. ДМАА, МП очищали по методике [7], ТХ — [8]. Температуры плавления пара и мета-диаминов равны 278 и 217° соответственно. Использованы ацетаты соответствующих металлов марки ч.д.а.

Поликонденсацию проводили взаимодействием эквимольных количеств диамина с ТХ в пятигорной колбе в токе инертного газа, варяя концентрации мономеров и LiCl, растворители и температуры синтеза.

Все полимеры охарактеризованы по значениям приведенных вязкостей, определенных при концентрации полимера 0,5 г в 100 мл серной кислоты при 20°.

Пленки из соответствующих полимеров получали высаживанием раствора, нанесенного на стеклянную подложку, в воду и дальнейшим отмыванием от иона хлора и растворителя.

Синтез полимерных хелатов осуществляли прогреванием полимерной пленки в 0,6%-ном растворе в ДМФ ацетата соответствующего металла при 50° в течение 3 час.; мольное соотношение металл:лиганд=1:2. Экстрагированная в аппарате Сокслета последовательно ДМФ и этанолом пленка имела хорошее совпадение вычисленных и найденных величин элементов (табл. 2).

ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-10. Рентгенограммы снимали на аппарате УРС-60 при Cu K_α-излучении.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
28 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Колот, Г. И. Кудрявцев, Г. Д. Литовченко, И. Я. Квитко, А. В. Ельцов, Высокомолек. соед., A18, 2086, 1976.
2. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
3. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, И. Г. Лукьяненко, Высокомолек. соед., B11, 129, 1969.
4. А. А. Федоров, Кандидатская диссертация, Владимир, ВНИИСС, 1969.
5. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
6. Г. Д. Литовченко, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 1089, 1976.
7. Н. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова, А. П. Симонов, Высокомолек. соед., A12, 2520, 1970.
8. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, А. П. Шманов, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A10, 2172, 1968.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHELATE-FORMING HETEROCYCLIC POLYAMIDES. POLYAMIDOBENZOXAZOLES

Kolot V. N., Kudryavtsev G. I., Litovchenko G. D.,
Kravchenko V. G., Kvitsko I. Ya.

Summary

Low-Temperature polycondensation of aromatic 5-amino-2(2'-hydroxy-5' or 4'-amino-phenyl)benzoxazoles and terephthaloyl chloride has yielded polyamidoarylxazoles. It is shown that the reduced viscosity of polymers depends on the chemical structure of monomers. The synthesized polymers form chelate compounds with transition metals.