

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДОФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ

Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.

Известно, что введение фтора в полимеры сообщает им ряд новых качеств, таких как химическая инертность, термическая, термоокислительная и радиационная стойкость, повышенная растворимость и др. Поэтому предпринимали неоднократные попытки получения, в частности, фторсодержащих гетероциклических полимеров, предназначенных для использования в качестве термостойких материалов. Описаны частично фторированные поли-*as*-триазины [1], поли-*s*-триазины [2], полифенилхиноксалины [3] и др.

Основными недостатками способов получения таких фторсодержащих полимеров являются, как правило, необходимость осуществления сложных многостадийных синтезов исходных мономеров и низкие их выходы. Так, например, для синтеза полифенилхиноксалинов, содержащих в макроцепях перфторалкиленовые фрагменты, был проведен трехстадийный синтез фторированного бис-( $\alpha$ -дикетона) — 1,8-дифенил-3,3,4,4,5,5,6,6-октафтор-1,2,7,8-октатетрана [3]. При этом каждая стадия требует выделения и очистки промежуточных соединений, что значительно усложняет процесс и удорожает стоимость целевых продуктов. Кроме того, полученные этим способом полифенилхиноксалины имели низкие вязкостные характеристики, а следовательно, и низкие ММ и обладали невысокими значениями физико-механических показателей, что не позволяло реализовать их ценные качества.

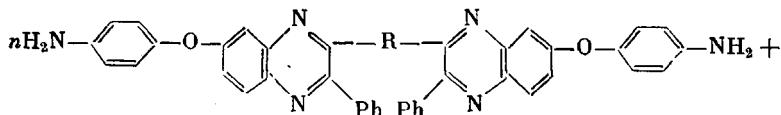
Фторсодержащие полиамиды, синтезированные методом межфазной поликонденсации с использованием алифатических или ароматических диаминов и дихлорангидридов перфторалкилендикарбоновых кислот, оказались низкомолекулярными (приведенная вязкость 0,1—0,2 дL/g), что, по-видимому, связано с легкой гидролизуемостью дихлорангидридов перфторалкилендикарбоновых кислот [4].

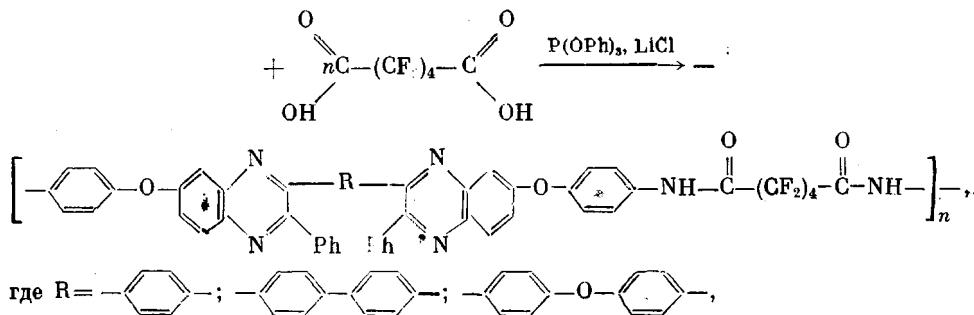
Поэтому нами была предпринята попытка упрощения способа получения полiamидофенилхиноксалинов, содержащих перфторалкиленовые фрагменты, который позволяет исключить из реакции легко гидролизующиеся дихлорангидриды перфтордикарбоновых кислот; при этом можно было ожидать образования более высокомолекулярных продуктов с лучшим комплексом физико-механических свойств.

С этой целью мы воспользовались методом, описанным в работе [5] и основанным на прямой поликонденсации дикарбоновых кислот и диаминов с применением трифенилфосфита и LiCl. Авторы работы [5] подробно исследовали механизм этой реакции и установили, что трехвалентные соединения фосфора в присутствии галоидных алкилов, а также галогенидов металлов являются промоторами для реакций карбоновых кислот с аминами и приводят к образованию амидов.

Представляло интерес применить метод прямой поликонденсации для синтеза полiamидофенилхиноксалинов, содержащих в своей цепи перфторалкиленовые фрагменты, так как обычными методами, как указано [4], получение таких полимеров весьма затруднено.

Синтез фторсодержащих полiamидофенилхиноксалинов может быть представлен следующей схемой:





*Bis-(аминофенилхиноксалины)* получали и очищали в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. Фторсодержащие полиамидофенилхиноксалины были получены согласно следующей общей методике.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и вводом для аргона, загрузили 0,01 моля *bis*-(аминофенилхиноксалина), 0,01 моля перфторадипиновой кислоты и раствор, состоящий из 50 мл N-метил-2-пирролидона и 2 г хлористого лития. Затем к реакционной массе добавляли 0,02 моля трифенилfosфита и перемешивали ее

#### Некоторые характеристики ПАФХ

R	$\eta_{\text{пр.}}^*$ , дЛ/г	$T_{\text{размягч.}}^{**}$ , °С	Элементный анализ ***, %			
			C	H	N	F
$- \text{Ph}-$	0,7	230	65,87 66,10	2,53 2,14	9,09 8,89	16,41 16,09
$- \text{Ph}-\text{Ph}-$	0,4	135	68,24 68,23	2,48 2,37	7,93 8,24	15,14 14,89
$- \text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-$	0,55	100	67,59 67,18	2,37 2,33	7,84 8,11	15,01 14,66

\* Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в *m*-крезоле при 25°.

\*\* Определены из термомеханических кривых.

\*\*\* В числителе — найденные значения, в знаменателе — вычисленные.

при 100° в течение 2 ч в токе аргона. Реакционный раствор охлаждали, выливали в 10-кратный избыток воды. Полимеры отфильтровывали, промывали водой, сушили при 100°. Выход полимеров количественный. При этом следует отметить, что лучшие результаты в синтезе полиамидофенилхиноксалинов были нами достигнуты при использовании 20 вес.% LiCl по отношению к мономерам, а не 4 вес.%, как в работе [5].

Характеристика синтезированных полимеров представлена в таблице.

Строение полученных полимеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами. В ИК-спектрах фторсодержащих полиамидофенилхиноксалинов присутствуют полосы поглощения при 1720 и 3200—3400  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания амидной связи.

Сравнение свойств синтезированных полимеров с их нефторированными аналогами показало, что введение в макроцепь полимера октафторбутиленовой группировки обусловливает существенное понижение их термических характеристик на ~100° при сохранении физико-механических свойств и растворимости, что позволяет перерабатывать их в изделия обычными технологическими приемами и получать материалы с удовлетворительными свойствами [6]. Пленки, полученные поливом из растворов полимеров в смеси фенол:ТХЭ=1:3, имели  $\sigma_p=70-90$  МПа,  $\varepsilon_p=8-10\%$ , что свидетельствует о достаточной молекулярной массе полимеров, полученных этим способом.

По данным рентгеноструктурного анализа, все синтезированные фторсодержащие полиамидофенилхиноксалины аморфны, что, по-видимому, связано с их разнозвенностью [7], обусловленной наличием геометрической изомерии в исходных бис-(аминофенилхиноксалинах).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Evers R. C. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 685.
2. Hergenrother P. M., Rafter R. T., Harrison E. S. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 8, p. 1289.
3. Hergenrother P. M. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 40.
4. Гитина Р. М., Зайцева Е. Л., Якубович А. Я. Успехи химии, 1971, т. 40, № 8, с. 1479.
5. Higashi F., Goto M., Nakano J., Kakinoki H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 851.
6. Koršak V. V., Krongauz E. S., Travnikova A. P., Belomoina N. M., Raubach H., Hein D. Acta Polymerica, 1983, B. 34, № 4, S. 213.
7. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1979.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
9.XI.1983

УДК 541.64:539(2+3)

#### СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ И ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ХИРУРГИЧЕСКИХ НИТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИБИОТИКИ

*Разумкова Л. Л., Веретенникова А. А., Заиков Г. Е.,  
Крючков А. Н., Баранов А. О., Прут Э. В.,  
Жуковский В. А., Заикин Ю. Я., Вольф Л. А.*

Одна из важных задач в области получения полимеров медицинского назначения — создание прочных и удобных при операциях хирургических нитей, содержащих лекарственные добавки. В данной работе проведено изучение изменений деформационно-прочностных и некоторых структурных характеристик нитей ПП и поликаапропида (ПКА) на разных этапах введения в них антибиотиков — гентамицина и тетрациклина.

Исследование проведено на выпускаемых промышленностью нитях ПП и ПКА. Введение антибиотика в нити ПП осуществляли в три этапа: сначала вводили ПС, затем последовательно хлорсульфоновую кислоту (ХСК) и тетрациклин. Антибиотик вводили в нити ПКА в два этапа: сначала полиметакриловую кислоту (ПМАК), затем гентамицин.

Структуру нитей исследовали методами рентгеновской дифракции в области больших и малых углов рассеяния рентгеновых лучей по стандартной методике. В качестве характеристики структурной ориентации принята азимутальная полуширина  $\beta$  определенных рефлексов рентгенограмм.

Деформационно-прочностные свойства (предел прочности  $\sigma_p$ , разрывное удлинение  $\epsilon$ ) определяли из диаграмм растяжения. Испытания проводили на разрывной машине «Инстрон-1122». При хирургических операциях требуется, чтобы нити хорошо завязывались и держали многочисленные узлы, поэтому испытывали прочностные характеристики нитей в узле, завязывая на них простой узел на середине образца. Поскольку в организме нити контактируют с жидкими физиологическими средами, исследовали их прочностные характеристики после инкубации в физиологическом растворе при  $\sim 40^\circ$  в течение 5 ч. Плотность образцов определяли методами градиентной трубы и гидростатического взвешивания. Линейную плотность нитей (в текс) вычисляли после взвешивания образцов. Диаметр и  $\sigma_p$  элементарных волокон устанавливали по методике, описанной в работе [1].