

СИНТЕЗ НОВЫХ СПИН-МЕЧЕНЫХ ПОЛИАМИДОВ

*Беляков С. А., Полумбрин О. М., Дорофеев В. Т.,
Соколенко В. Н., Рябоконь И. Г.*

Полимеры, содержащие стабильные радикалы в основной или боковых цепях, представляют теоретический и практический интерес в качестве антиоксидантов, катализаторов окислительно-восстановительных реакций, спиновых меток и органических полупроводников. Среди свободных радикалов, обладающих высокой стабильностью, выделяются своими свойствами производные триарилвердазилов (тетрагидро-симм-тетразинов) [1]. Полимерные вердазили и олигомеры, содержащие вердазильные фрагменты в матрице, получают алкилированием формазанов [2], анионной полимеризацией винил- и метакрилоилзамещенных вердазилов [3], конденса-

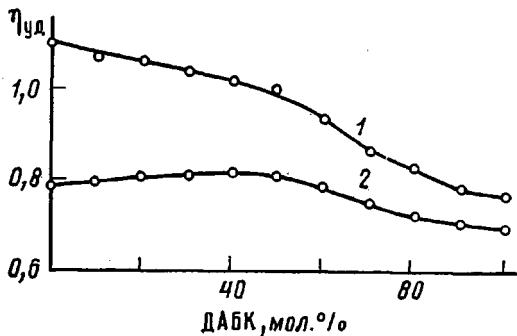


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости ПА-І от содержания ДАБК в аминном компоненте: 1 – поли-*n*-фенилентерефталамид, 2 – поли-4,4'-ди-фениленсульфонтерефталамид

Рис. 2. ЭПР-спектры вердазилсодержащих ПА: *a* – IIIа, *б* – IIIб

цией диаминовердазилов с терефталевым альдегидом или терефталоилхлоридом [4] и т. д. Существенным недостатком синтезированных ранее вердазилсодержащих полимеров является их невысокая ММ (2300–4800) [2–4], что не позволяет получать из них изделия с удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

Перспективным методом получения высокомолекулярных вердазилсодержащих полимеров представляется прививка функциональных триарилвердазилов к молекулярной цепи полимеров.

Среди высокопрочных термостойких гетероцепенных полимеров особое место занимают ароматические полиамиды. Однако ассортимент полиамидов со свободными функциональными группами ограничен. Нами осуществлен синтез ароматических сополиамидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК), *n*-фенилендиамина (ФДА), 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАС) и хлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в DMAA. Замещение части аминного компонента в поли-*n*-фенилентерефталамиде и поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамиде на ДАБК (рис. 1) практически не сказывается на величине ММ вплоть до 50–60%-ного содержания ДАБК.

Для проведения полимераналогичных превращений использовали сополиамиды с 30%-ным содержанием ДАБК в аминном компоненте. Полу-

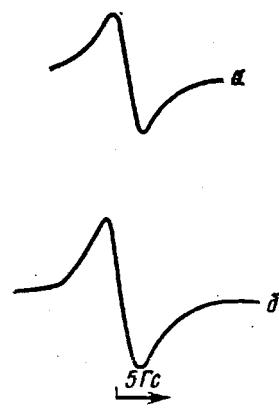
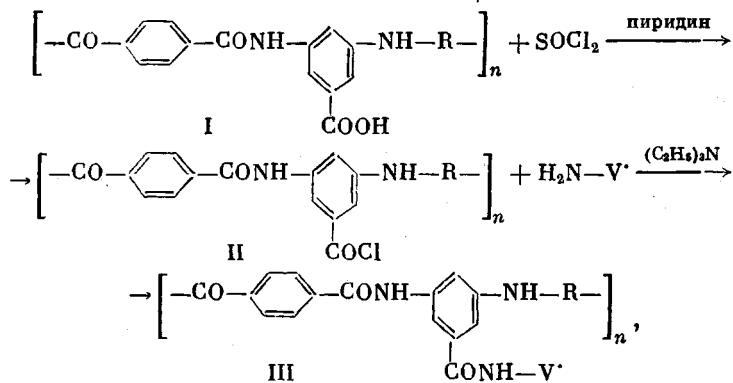
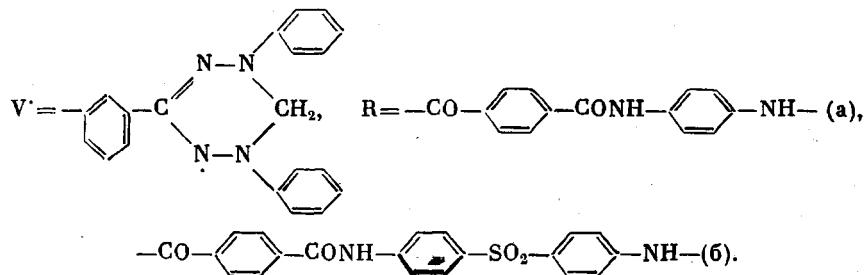


Рис. 2

чение вердазилсодержащих полиамидов в общем виде можно представить схемой



где



Полиамиды со свободной хлорангидридной группой (ПА-II) получены взаимодействием порошкообразных сополиамидов (ПА-I) с хлористым тионилом в избытке последнего. Проведение этой реакции не приводит к понижению величины ММ полиамидов, о чем свидетельствует гидролиз ПА-II в исходные ПА-I с последующим измерением вязкости, а также данные работы [5]. Наличие хлорангидридных групп в ПА-II доказано данными ИК-спектроскопии. В спектрах ПА-II появляются полосы поглощения в области 1700–1720 см⁻¹ (дублет), соответствующие валентным колебаниям связи C=O хлорангидридной группы, в то же время интенсивность полосы поглощения связи C=O карбоксильной группы (1705 см⁻¹) значительно уменьшается. Неполное превращение ПА-I в ПА-II связано с гетерогенностью процесса, обусловленной нерастворимостью ПА-I в хлористом тиониле.

ЭПР-спектры вердазилсодержащих полиамидов (ПА-III) имеют характерный для полимеров этого класса вид [3, 4]. Расстояние между точками максимального наклона первой производной кривой поглощения ΔH_{af} для обоих ПА-III составляет ~3,8–4,0 Гс (рис. 2), что свидетельствует о значительном для таких полимеров спин-спиновом взаимодействии, однако меньшем, чем у мономерных вердазилов. Для трифенилвердазила, например, ΔH_{af} составляет 1,62 Гс [6]. Это взаимодействие сильно зависит от близости расположения спиновых меток друг от друга. В случае кристаллизующихся полимеров, имеющих упорядоченное взаимное расположение цепей, к которым относятся ПА-III, это обменное взаимодействие может быть обусловлено близким расположением спиновых меток соседних полимерных цепей. Экспериментально найденное содержание radicalных частиц в ПА-III составило 0,9 (IIIa) и 1,1 (IIIb) ммоль/г полимера.

Таким образом, впервые осуществлен синтез ароматических полиамидов с хлорангидридными группами в боковой цепи, что позволило получить новые высокомолекулярные спин-меченные полиамиды.

ДАБК синтезировали по методике работы [7]. ФДА очищали вакуум-сублимацией, ДАС – двукратной перекристаллизацией из бензола. ХАТК после перегонки под вакуумом дважды перекристаллизовывали из гексана. Константы исходных веществ соответствуют литературным данным. Хлористый тионил и растворители очищали и сушили в соответствии с работой [8]. Трифенилвердазил (стандарт для ЭПР-спектроскопии) синтезировали по методике работы [9], 3(3-аминофенил)-1,5-ди-фенилвердазил – по методике работы [10].

О величине ММ полиамидов судили по удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в 98%-ной серной кислоте при 298 К.

ИК-спектры ПА-II снимали на спектрометре UR-20 (пленки толщиной 15 мкм), ЭПР-спектры ПА-III – на ЭПР-спектрометре РЭ-1306 в твердом виде.

ПА-I синтезировали по методике, приведенной в работе [11]. Выход сополиамидов близок к количественному.

Навеску 1 г порошкообразного ПА-I помещали в 20 мл хлористого тионила, добавляли 0,1 мл пиридина и выдерживали при 293 К в течение 24 ч. Полиамид отфильтровывали и обрабатывали несколько раз кипящим гексаном для удаления следов хлористого тионила. Навеску 0,5 г ПА-II вносили в раствор 0,2 г 3(3-аминофенил)-1,5-дифенилвердазила и 0,5 мл триэтиламина в 20 мл ДМАА, содержащего 3 вес.% LiCl. Раствор интенсивно зеленого цвета перемешивали 2 ч, после чего осаждали ПА-III водой. Полученный порошок обрабатывали на фильтре несколькими порциями нагретого до 343 К диоксана для удаления непроеагированного мономерного вердазила и затем последовательно смесью ДМФ – метанол (1:1), ацетоном и эфиром, после чего сушили окрашенный в бледно-зеленый цвет порошок в вакууме в течение 5 ч при 343 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полумбрюк О. М. Успехи химии, 1978, т. 47, № 8, с. 1444.
2. Kurasu Y., Yoshida H., Okamara M. Tetrahedron Letters, 1967, № 37, p. 3595.
3. Miura Y., Kinoshita M., Imoto M. Makromolek. Chem., 1972, v. 157, № 1, p. 51.
4. Neugebauer F. A., Trischmann H. J. Polymer Sci. B, 1968, v. 6, № 3, p. 255.
5. Hirsch S. S. Пат. 3549307 (США). – Опубл. в РЖХим, 1971, 16C 1295П, с. 178.
6. Mao C. R., Kreilick R. W. Molek. Phys., 1976, v. 31, № 5, p. 1447.
7. Bower G. M., Freeman J. H., Traynor E. J., Frost L. W., Burgman H. A., Ruffing C. R. J. Polymer Sci. A-1, v. 6, № 4, p. 877, 1968.
8. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 352.
9. Kuhn R., Trischmann H. Monatsch. Chem., 1964, B. 95, № 2, S. 457.
10. Neugebauer F. A., Bernhardt R. Chem. Ber., 1974, B. 107, № 2, S. 529.
11. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 225.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
29.VI.1983

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОК ЖЕЛАТИНА – ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Лашек Н. А., Верхотина Л. Н., Хомутов Л. И.

Диаграмма состояния эвтектической системы желатина ПВС описывает процессы, протекающие выше эвтектической температуры [1], и не дает еще достаточных представлений о структурных изменениях, происходящих ниже ее. В настоящей работе мы попытались получить экспериментальную диаграмму состояния, описывающую как процессы плавления, так и жидкостного расслоения смесей полимеров. С этой целью изучалось изменение линейных размеров пленок, получаемых из растворов желатины, ПВС и их смесей в интервале температур 25–250°, что позволило определить температуры начала расстекловывания T_c , начала кристаллизации T_k и плавления кристаллической фазы T_{pl} .

Характеристика образцов, способ приготовления растворов ПВС, желатины и их смесей приведены в работе [1], методика изучения деформационных свойств пленок и описание прибора – в работе [2]. Скорость повышения температуры 2 град/мин; нагревание осуществляли без приложения внешних сил.