

УДК 541(49+64)

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННОГО ПОЛИАМИДА
В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Курашев В. В., Генин Я. В.,
Дубовик И. И., Слонимский Г. Л.**

Исследованы реакции комплексообразования и физико-механические свойства полимерных комплексов, полученных в растворе абсолютного этанола при реакции сополиамида «анида Г-669» с хлоридами Ca и Zn. Показано, что введение в полиамид более 5,5 мол.% CaCl₂ и более 16 мол.% ZnCl₂ приводит к потере растворимости и аморфизацию полимерных комплексов. При этом для продуктов, содержащих ионы Zn(II), наблюдается снижение температур стеклования и плавления, а в результате координации с ионами Ca(II) происходит сшивание полимерных цепей и повышается термостабильность полимера.

В последние годы полимерметаллические комплексы привлекают все большее внимание исследователей как с теоретической, так и с практической точек зрения. Способность полимеров к образованию хелатов делает возможным их использование для экстракции и селективной сорбции ионов металлов из разбавленных растворов, для создания высокоэффективных полимерных катализаторов, работающих по принципу ферментов, в биоорганической химии и т. п.

Реакции комплексообразования полиамидов с ионами металлов до сих пор изучены недостаточно [1–4]. Свойства металлокомплексов на основе полииамидных лигандов также изучены слабо. Известно лишь, что при введении в полиамиды галогенидов металлов повышается их температура стеклования и стойкость к термоокислительной деструкции [5–8], снижается степень кристалличности и температура плавления [8–10].

В перечисленных работах комплексы полииамидов с ионами металлов получали либо в процессе полимеризации лактамов, либо сплавлением соответствующих полииамидов с галогенидами металлов. Интересно исследовать полииамидные комплексы, полученные в растворе. Для этой цели в качестве полимерного лиганда был выбран растворимый в спирте сополиамид «анид Г-669», а в качестве галогенидов металлов – хлориды Ca и Zn.

Использовали «анид Г-669» следующего состава: соль адициновой кислоты с гексаметилендиамином (25 вес.-%), соль азелайновой кислоты с гексаметилендиамином (25 вес.-%), капролактам (50 вес.-%). Полииамид был стабилизирован уксусной кислотой. Хлориды Ca и Zn предварительно сушили в течение 3 ч при 250° (хлорид Zn – в токе инертного газа). Полимерметаллические комплексы получали в атмосфере инертного газа при капливанием 10%-ного раствора галогенида металла в абсолютном этаноле к 10%-ному спиртовому раствору полииамида при 70–75° в течение 30 мин. По окончании прикарпывания реакционную смесь перемешивали дополнительно в течение 30 мин и выпаривали растворитель на роторном испарителе. Образовавшийся порошок сушили до постоянного веса в вакууме при 30°.

Полученные продукты исследовали методами рентгенографии (на дифрактометре ДРОН-1, на CuK_α-излучении), ДСК (на калориметре ДСМ-2 в завальцованных алюминиевых чашечках со скоростью подъема температуры 12,5 град/мин) и ИК-спектроскопии. Изучали также термомеханические свойства и термоокислительную деструкцию комплексов.

В табл. 1 и 2 приведены некоторые физико-химические свойства полимерметаллических комплексов, полученных в широком диапазоне соотношения исходных компонентов. Как видно из таблиц, введение не-

Таблица 1

Физико-химические свойства комплексов «анида Г-669» с ионами Ca(II)

[CaCl ₂], моль/моль NHCO	[CaCl ₂], мол. %	Состояние реакционной смеси	Q, Дж/г	Структура полимера *	T°
—	—	Гомогенный раствор	21	Кристаллическая	160
		То же	21	»	160
		»	21	»	160
		»	17	»	—
		Точка помутнения	12,5	Частично кристаллическая	—
		Гетерогенная система	—	Аморфная	—
				»	180
				»	240
				»	—
				»	—
0,04	1,0	Точка помутнения	—	Частично кристаллическая	—
				Аморфная	—
				»	—
				»	—
				»	—
				»	—
				»	—
				»	—
				»	—
				»	—

* Здесь и в табл. 2 определена рентгенографически.

Примечание. Температура плавления кристаллических и температура деструкции сетки аморфных образцов определена по термомеханическим кривым.

Таблица 2

Физико-химические свойства комплексов «анида Г-669» с ионами Zn(II)

ZnCl ₂ , моль/моль NHCO	ZnCl ₂ , мол. %	Состояние реакционной смеси	Q, Дж/г	Структура полимера	T°
—	—	Гомогенный раствор	21	Кристаллическая	160
		То же	21	»	—
		»	19	»	—
		»	17	»	125
		»	6	»	125
		»	4	»	120
		»	4	»	—
		Точка помутнения	4	Частично кристаллическая	115
		Гетерогенная система	—	Аморфная	—
				»	—
				»	—
				»	—
				»	—

Примечание. Температура плавления кристаллических образцов определена по термомеханическим кривым.

больших количеств хлоридов металлов не меняет агрегатного состояния реакционной смеси. Так, при введении CaCl₂ в количестве до 5,5 мол. % и ZnCl₂ в количестве до 16 мол. % реакционная смесь представляет собой гомогенный раствор в течение всего времени реакции. Дальнейшее, даже очень незначительное увеличение концентрации хлоридов металлов приводит к помутнению реакционной смеси и образованию продуктов, выпадающих из раствора. При этом для систем, содержащих Ca(II), наблюдается прямая зависимость между ростом концентрации хлорида Са и увеличением отношения жидкой фазы к образующемуся гелю. «Точки помутнения», соответствующие мольному отношению [CaCl₂] : [NHCO] = 1 : 17 (5,5 мол. % CaCl₂) и [ZnCl₂] : [NHCO] = 1 : 5 (16 мол. % ZnCl₂), фиксируются очень четко.

По данным рентгенографии, полимеры, содержание Ca(II) и Zn(II) в которых меньше, чем в точке помутнения, представляют собой кристаллические продукты, больше — аморфные. Структура продуктов, полученных в точке помутнения, является частично кристаллической. На

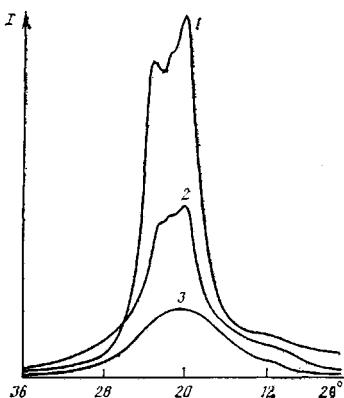


Рис. 1

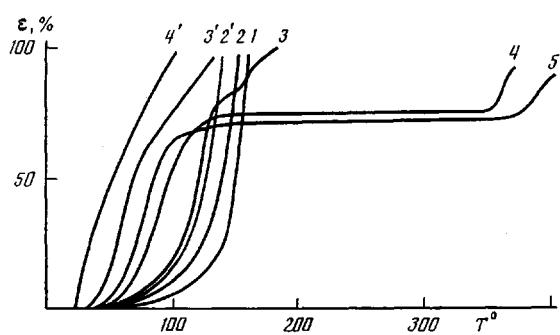


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы исходного полиамида (1) и его комплексов, содержащих 5,5 (2) и 25 мол.% CaCl₂ (3)

Рис. 2. Термомеханические кривые исходного полимера (1) и его комплексов, содержащих 4 (2); 9,3 (3); 50 (4) и 55 мол.% CaCl₂ (5), а также 7,4 (2'), 25 (3') и 50 мол.% ZnCl₂ (4')

рис. 1 в качестве примера приведены рентгеновские дифрактограммы, соответствующие этим трем случаям. При анализе рентгеновских дифрактограмм следует отметить также отсутствие рефлексов, соответствующих низкомолекулярным продуктам, что свидетельствует о достаточноном участии хлоридов Са и Zn в процессе комплексообразования.

Данные рентгенографии хорошо коррелируют с результатами, полученными методом ДСК. Продукты, синтезированные при концентрациях хлоридов Са и Zn, меньших, чем в точке помутнения, имеют четко выраженные пики плавления, причем теплоты плавления уменьшаются с приближением к точке помутнения (табл. 1 и 2). В полимерах, содержащих большее количество ионов металлов, эффект плавления не наблюдается¹.

Дополнительная информация о структуре синтезированных полимерных комплексов была получена нами при анализе термомеханических кривых, часть которых в качестве примера приведена на рис. 2. Прежде всего следует отметить характер вязкого течения образцов, полученных при концентрациях хлоридов Са и Zn меньших, чем в точке помутнения (кривые 2, 2'), аналогичный вязкому течению исходного полиамида (кривая 1). Это свидетельствует о линейном строении полимерных комплексов. Обращает на себя внимание также смещение кривых к более низким температурам, указывающее на повышение подвижности структурных элементов. Сопоставление этого факта с уменьшением кристалличности образцов, приводит к заключению о частичном разрушении водородных связей полиамида на данном этапе образования комплексов.

В результате дальнейшего увеличения концентрации Са(II) и Zn(II), как видно из табл. 1 и 2, происходит потеря растворимости в этаноле и полная аморфизация полимеров. При этом в полимерах, содержащих Zn(II), потеря растворимости сопровождается дальнейшим увеличением подвижности структурных элементов. Это вытекает из последовательного смещения области их стеклования к низким температурам (рис. 2, кривые 3', 4, 4', 5) и, очевидно, определяется значительным уменьшением количества водородных связей в процессе комплексообразования. В то же время потеря растворимости, наблюдавшаяся в полимерных комплексах, содержащих Са(II), вызвана уменьшением структурной подвижности больших участков макромолекул, обусловленной структурообразованием (спиванием), прогрессирующим по мере увеличения концентрации хлорида Са в реакционной смеси. Свидетельство этого — появление высоко-

¹ Тепловые эффекты, приведенные в табл. 1 для образцов, содержащих более 25 мол.% Са(II), представляют собой теплоты сольватации.

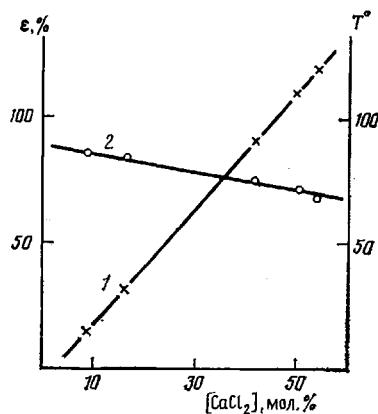


Рис. 3

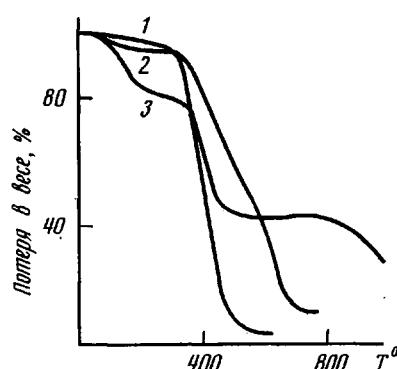


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость протяженности (1) и высоты (2) высокоэластического плато на термомеханических кривых от содержания CaCl_2 в полимерных комплексах

Рис. 4. Термогравиметрические кривые исходного полимера (1) и его комплексов, содержащих 50 мол.% ZnCl_2 (2) и 50 мол.% CaCl_2 (3)

эластического плато на термомеханических кривых образцов (рис. 2, кривые 3–5), протяженность которого увеличивается, а высота снижается с возрастанием содержания Ca(II) (рис. 3). Прямыми доказательством образования пространственной сетки в случае комплексообразования с ионами Ca(II) служит также отмеченное выше увеличение отношения жидкой фазы к образующемуся гелю, наблюдаемое в процессе синтеза по мере увеличения концентрации хлорида Ca . При этом смещение в область высоких температур второго перегиба на высокоэластическом плато термомеханических кривых образцов с большим содержанием Ca(II) (рис. 2, кривые 4 и 5) указывает на затруднение разрушения образующейся сетки вследствие возрастания числа шивок.

Наблюдаемые различия в структуре комплексов, содержащих Ca(II) и Zn(II) , находят отражение в их разной термостабильности². Как видно из табл. 1 и 2 и рис. 2 (кривые 3', 4' и 3–5), она понижается у образцов с Zn(II) и повышается у образцов с Ca(II) . Сравнение термомеханических кривых образцов (рис. 2, кривые 4 и 4') с данными ТГА (рис. 4) показывает, что в комплексах, содержащих Zn(II) , все процессы размягчения протекают значительно ниже температуры деструкции исходного полимера (около 350°C), а в комплексах с Ca(II) можно отметить температурную область некоторой потери в весе при выходе на высокоэластическое плато (около 100°C) и резкое замедление потери в весе выше температуры деструкции исходного полимера³. Этому замедлению соответствует появление второго плато на термомеханических кривых 4 и 5 (рис. 2). На основании изложенного выше видно, что реакции комплексообразования «анида Г-669» с хлоридами Ca и Zn имеют различный характер.

Реакции комплексообразования были изучены с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 5 приведены ИК-спектры комплексов, синтезированных в присутствии хлоридов Ca и Zn , в сравнении с ИК-спектром исходного полиамида. Обращает на себя внимание различный характер изменений, наблюдавшихся в процессе комплексообразования с хлоридами Ca и Zn . Так, в спектрах комплексов, содержащих Zn(II) , основные изменения претерпевают полосы Амид I и Амид II при 1650 и 1555 см^{-1} . По мере накопления Zn(II) интенсивность этих полос постепенно уменьшается и появляется новая полоса в области 1610 см^{-1} , причем указанные изменения носят кумулятивный характер. Одновременно в коротковолново-

² О термостабильности как линейных, так и шитых полимерных комплексов можно судить по температурной области перехода в вязкотекущее состояние.

³ Следует обратить внимание на то, что речь идет не о термостойкости изучаемых систем, поскольку образующий их полимер сам разлагается около 350°C .

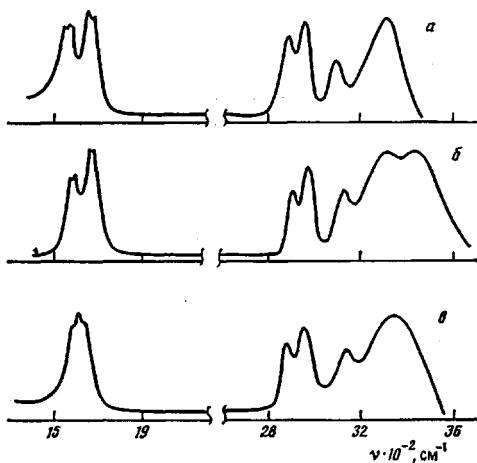


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры исходного полимера (а) и его комплексов, содержащих 50 мол.-% CaCl_2 (б) и 50 мол.-% ZnCl_2 (в)

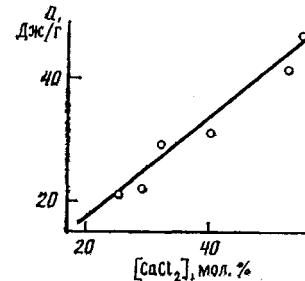


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость теплоты сolvатации полимерных комплексов от содержания CaCl_2 в реакционной смеси

вой области отмечается смещение частоты валентных колебаний NH (3080 cm^{-1}) к более высоким частотам (3130 cm^{-1}) и расширение полосы валентных колебаний NH в области $3320\text{--}3350 \text{ cm}^{-1}$.

Отмеченные изменения можно объяснить следующим образом. Образование одной полосы в области 1610 cm^{-1} и наблюдаемое при этом смещение полосы Амид I в низкочастотную область, очевидно, является следствием перехода амида от транс- к цис-конформации [11] и формированием координационной связи комплексообразующего металла с кислородом амидного карбонила [1-4, 12]. Смещение частоты валентных колебаний NH к более высоким частотам также косвенно подтверждает эту координацию, поскольку оно исключает координацию Zn(II) с атомом азота [13]. Некоторое расширение и смещение максимума полосы в области $3320\text{--}3350 \text{ cm}^{-1}$ можно объяснить наложением полос валентных колебаний NH полииамида и OH этапола. Видимо, это свидетельствует о сolvатации ионов Zn(II) молекулами спирта; снижение частоты ν_{OH} (3350 cm^{-1}) не исключает возможности образования водородных связей между спиртовыми гидроксилами и макромолекулами полииамида [12].

При рассмотрении ИК-спектров комплексов с хлоридом Са можно видеть другие спектральные изменения: полосы Амид I и Амид II несколько сближаются и расстояние между ними составляет 70 см^{-1} в исходном полииамиде. При этом сближение в основном осуществляется за счет смещения полосы Амид II в коротковолновую область и сопровождается уменьшением ее интенсивности. Одновременно полоса валентных колебаний NH в области 3320 cm^{-1} сдвигается в область 3270 cm^{-1} и появляется широкое поглощение в области $3350\text{--}3450 \text{ cm}^{-1}$, характерное для группы OH. Интенсивность его увеличивается с повышением концентрации хлорида Са в реакционной смеси.

Анализируя изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах «анида Г-669» при его координации с Ca(II), следует отметить, что в отличие от комплексообразования с Zn(II) в данном случае практически отсутствует смещение полосы Амид I к низким частотам и, напротив, имеет место смещение валентных колебаний NH от 3320 до 3270 cm^{-1} . Согласно работам [12, 13], это свидетельствует об отсутствии координации Ca(II) с амидным карбонилом и о возможной координации с атомом азота. Отмеченное появление широкого поглощения в области $3350\text{--}3450 \text{ cm}^{-1}$ ранее наблюдалось в ИК-спектрах пленок найлона 6 и найлона 66, обработанных метанольными растворами галогенидов Ca, Mg и Li [1] и было от-

несено за счет протонодонорного действия этих растворов на амидные группы полимерных цепей. Очевидно, и в нашем случае имеет место образование сольватов Ca(II) с молекулами спирта.

Другим подтверждением образования сольватов в данном случае могут служить эндо-эффекты на ДСК-термограммах аморфных комплексов «анида Г-669» с ионами Ca(II) . Во всех случаях эти эффекты наблюдались при 170° (при повторном нагревании охлажденных образцов тепловые эффекты на термограммах не появлялись). Величина тепловых эффектов, как видно из табл. 1 и рис. 6, при содержании $\text{CaCl}_2 \geq 25$ мол. % пропорционально увеличивалась с ростом концентрации Ca(II) в образцах, что характерно для эффекта сольватации. Следует заметить, что отсутствие теплового эффекта в аморфных системах, содержащих от 7 до 25 мол. % хлорида Ca , можно предположительно объяснить компенсацией тепловых эффектов десольватации комплексов с Ca(II) и сольватации освобождающимся при этом спиртом амидных групп полимера, не участвующих в комплексообразовании. Компенсация нарушается при больших концентрациях CaCl_2 , когда возникает избыток десольватированного спирта.

Отсутствие эффекта десольватации в комплексах с ZnCl_2 (табл. 2) при прогревании до 200° указывает на более прочную связь ионов Zn(II) с сольватной оболочкой, что согласуется с приведенными выше данными ИК-спектроскопических исследований, а именно пониженными значениями частоты валентных колебаний группы OH в комплексах с Zn(II) по сравнению с ее частотой в комплексах с Ca(II) .

Таким образом, чтобы объяснить характер явлений, отмеченных нами в процессе изучения физико-химических свойств комплексов «анида Г-669», содержащих ионы Zn(II) и Ca(II) , необходимо иметь в виду, что комплексообразование происходит в спиртовых растворах, которые легко сольватируют координированные к полимеру ионы металлов.

Однако, как видно из приведенных выше данных, сольватированные ионы Zn(II) и Ca(II) оказывают различное действие на свойства исходного полиамида. Так, сольватированные ионы Zn(II) , разрушая водородные связи между макромолекулами «анида Г-669», приводят к его аморфизации, уменьшению растворимости в спирте, снижению температур стеклования и плавления. Отметим, что в комплексах, полученных сплавлением полиамидов с галогенидами металлов [5-8], отмечается повышение температур стеклования. Такое изменение свойств по сравнению с исходным «анидом Г-669» наводит на мысль о внутримолекулярном комплексообразовании Zn(II) с макромолекулами полимера.

Сольватированные ионы Ca(II) также разрушают водородные связи полиамида, что, как было показано выше, повышает подвижность его структурных элементов. Однако, как видно из рис. 2, они также способствуют спшиванию полимерных цепей и формированию пространственной сетки, что, очевидно, является следствием межмолекулярной координации Ca(II) с полимерными цепями.

Итак, изучение полученных в растворе комплексов «анида Г-669» с ионами щелочноземельных и переходных металлов показало, что на характер комплексообразования и свойства синтезированных продуктов первостепенное влияние оказывает природа комплексообразующего металла и участие растворителя в процессе комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Dunn P., Sanson G. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. P. 1657.
2. Каргин В. А., Соголова Т. И., Панопорт Н. Я., Воротникова В. А., Словохотова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1779.
3. Szafner A., Karger-Kocsis J. // Polymer. 1975. V. 16. № 12. P. 879.
4. Kubanek V., Kralicek J., Kondelikova J. // Sbor. Vysoke Skoll Chem-Technol. Organ. Chem. Technol. 1973. С. 18. P. 79.
5. Mantia E. P. La, Acierno D. // Colloid. and Polymer Sci. 1981. V. 259. № 7. P. 693.
6. Пат. 2090428 Франция // РЖХим. 1973. № 6. 60337 II.
7. Пуффр Р., Шебенда Я. А. с. 209428 ЧССР // РЖХим. 1977. № 14. 14C246 II.
8. Acierno D., D'Amico R., La Mantia E. P., Russo S. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 12. P. 783.

9. Siegmann A., Baraam Z. // Internat. J. Polymer Mater. 1980. V. 8. № 8. P. 243
10. Пат. 29667 Япония // РЖХим. 1970. № 4. 4С415 П.
11. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул/Под ред. Пентина Ю. А. М., 1963. С. 295.
12. Цивадзе А. Ю., Чинцадзе Г. В., Хугашвили Ц. Л., Харитонов Ю. Я. // Координац. химия. 1977. Т. 3. № 12. С. 1839.
13. Цивадзе А. Ю., Харитонов Ю. Я., Чигогидзе Н. Ш. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 4. С. 929.

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

Поступила в редакцию
20.X 1986

COMPLEX FORMATION BETWEEN MIXED POLYAMIDE AND ALKALI-EARTH AND TRANSITION METALS IONS

Frunze T. M., Shleifman R. B., Kurashev V. V., Genin Ya. V.,
Dubovik I. I., Slonimskii G. L.

Summary

Complex formation and physico-mechanical properties of polymer complexes obtained in absolute ethanol solution as a result of the reaction of «anide G-669» copolyamide with Ca and Zn chlorides have been studied. Introducing of more than 5.5 mol% of CaCl_2 and 16 mol% of ZnCl_2 results in the loss of solubility and amorphization of polymer complexes. For products containing Zn(II) ions the decrease of glass transition and melting temperatures is observed, while the coordination with Ca(II) ions leads to crosslinking of polymer chains and enhancing of thermostability of a polymer.