

Синтез и исследование свойств полиазометинов на основе карбамида и ароматических диальдегидов

Synthesis and study of properties of polyazomethines based on carbamide and aromatic dialdehydes

Т.А. БОРУКАЕВ¹, Л.И. Л.И. КИТИЕВА², А.Х. МАЛАМАТОВ¹

T.A. BORUKAEV¹, L.I. KITIEVA², A.KH. MALAMATOV¹

¹ Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия

¹ Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией карбамида и ароматических диальдегидов синтезированы новые полиазометины. Определены оптимальные условия процесса получения полиазометинов. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено строение полученных полиазометинов. При этом синтезированные полиазометины представляют собой частично-кристаллические, хорошо растворимые и плавкие материалы. Установлено, что синтезированные полиазометины обладают повышенной термостойкостью, которая зависит от строения исходного ароматического диальдегида. Обнаружено, что полиазометин на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата плавится, проявляя жидкокристаллические свойства. Показано, что полученные полиазометины являются волокно- и пленкообразующими материалами.

Ключевые слова: полиазометины, карбамид, ароматические диальдегиды, синтез, свойства

New polyazomethines were synthesized by low-temperature polycondensation of urea and aromatic dialdehydes. The optimal conditions for the process of obtaining polyazomethines have been determined. The structure of the obtained polyazomethines was determined by IR spectroscopy and elemental analysis methods. The synthesized polyazomethines are partially crystalline, highly soluble and fusible materials. It was established that the synthesized polyazomethines have an increased thermal stability, which depends on the structure of the initial aromatic dialdehyde. It was found that polyazomethine based on carbamide and 4,4'-diformyldiphenoxytterephthalate melts, exhibiting liquid crystalline properties. It was shown that the obtained polyazomethines are fiber and film-forming materials.

Keywords: polyazomethines, urea, aromatic dialdehydes, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-32-35

Одной из главных задач полимерной химии является создание материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, которые необходимы для успешного развития современной техники и промышленности. Для решения данной задачи достаточно эффективным и перспективным способом является синтез новых полимерных структур с комплексом ценных свойств. В качестве таких полимерных структур, представляющих интерес для современной техники, выступают полиазометины (ПАМ) [1]. Такой интерес к полиазометинам обусловлен тем, что данные полимеры обладают рядом ценных свойств: повышенная термостабильность [2], жидкокристаллические свойства [3, 4], способность к образованию волокон [5], электропроводящие свойства [6, 7], возможность получения полимерных комплексов – хелатных соединений с металлами переходной валентности [8, 9], оптическая активность [10] и т.д. Однако во всех случаях основным недостатком таких соединений – полиазометинов, является недостаточная технологичность данных полимеров и растущие требования современной техники к материалам.

В настоящее время химиками-синтетиками получено определенное количество полиазометинов, имеющих различную структуру и свойства. Но при этом исследователями продолжается поиск новых структур полиазометинов, которые обладали бы уникальными свойствами, отвечающими современным требованиям техники,

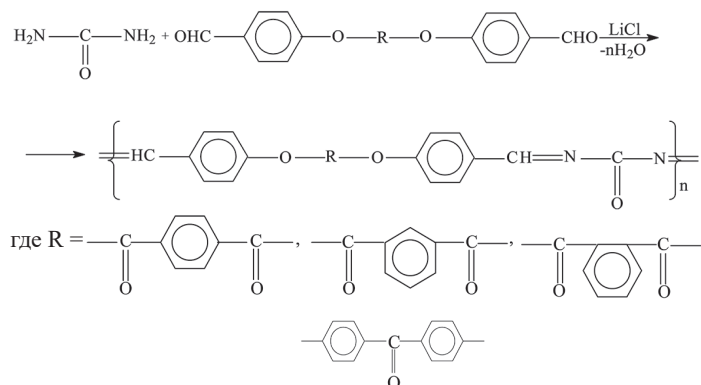
при этом перерабатывались традиционными методами. Именно поэтому синтез новых структур полиазометинов, исследование их свойств в зависимости от их строения является весьма актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств полиазометинов на основе карбамида и ароматических диальдегидов различного строения.

В работе для синтеза полиазометинов в качестве ароматических диальдегидов использовали: 4,4'-диформилдифенокситерефталат; 4,4'-диформилдифеноксиизофталат; 4,4'-диформилдифеноксифталат; 4,4'-диформилдифеноксифенол, которые были получены конденсацией *n*-гидроксibenзальдегида и соответствующих дигаллоидпроизводных по соответствующей методике [11].

Полиазометины на основе карбамида и ароматических диальдегидов получали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали 4,5 мл диметилформамида, в котором растворяли 0,4253 г хлорида лития и 2,7 ммоль ароматического диальдегида. В токе инертного газа в реакционный раствор при перемешивании добавляли 2,7 ммоль карбамида, который предварительно был растворен в 4,5 мл диметилформамида. Процесс поликонденсации проводили в течение 18 ч в токе инертного газа при комнатной температуре. Затем вязкий раствор вливали при перемешивании в метанол. Образовавшийся осадок отфильт-

травывали и промывали несколько раз. Затем продукт сушили при температуре 60–70°C в вакууме до постоянной массы. Выход продукта составлял 80–90% от теоретического. Схему реакции синтеза полиазометинов можно представить следующим образом:



Приведенную вязкость полученных полимеров определяли с помощью вискозиметра типа Уббелюде при температуре 25°C.

ИК-спектры полученных полиазометинов снимали на приборе Shimadzu в диапазоне 500–3500 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, перемешанных с KBr.

Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на приборе ДРОН-6. Образцы полимеров использовали в виде порошков.

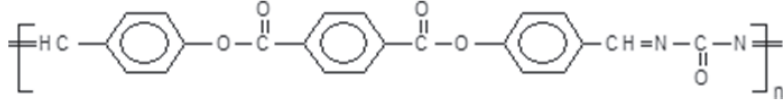
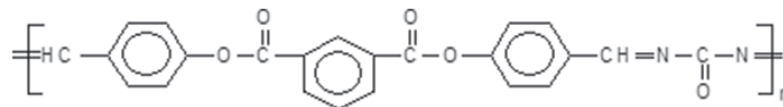
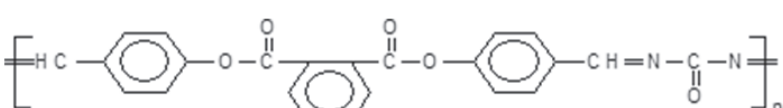
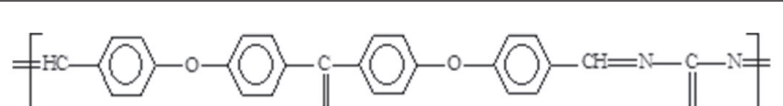
Фазовые переходы в полимерах изучали с помощью прибора DSC фирмы Perken Elmer (Франция). Полимерные образцы были нагреты и охлаждены дважды со скоростью сканирования 2,5 град/мин в атмосфере инертного газа.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на приборе TGA/DSC фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания в интервале температур 30–800°C в токе азота. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 5 град/мин, ток азота 100 мл/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al₂O₃.

Результаты и их обсуждение

В работе полиазометины синтезировали низкотемпературной поликонденсацией ароматических диальдегидов с карбамидом в среде апротонного растворителя. При этом полученные полимеры представляли собой достаточно высокомолекулярные частично-кристаллические от бежевого до белого цвета вещества, которые плавилась и хорошо растворялись в хлорированных и амидных органических растворителях. Строение повторяющихся звеньев и некоторые свойства полученных полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые свойства полиазометинов.

№ п/п	Полимер	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	$\overline{M}_w^{**} \times 10^3$	$T_{\text{пл}}$, град
ПАМ-1		0,46	22,0	186–192
ПАМ-2		0,32	17,5	157–163
ПАМ-3		0,31	17,0	147–153
ПАМ-4		0,36	18,5	137–143

* 0,05 г полимера 10 мл CHCl₃ при 20°C

** 0,01 г полимера в 10 мл CHCl₃ при 20°C

Строение полученных полиазометинов было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1 (пример), таблица 2), качественного рентгеноструктурного и элементного анализа. Так, в ИК-спектрах полимеров наблюдали полосы отвечающие 1,4 – (784, 1011, 1209 и 1390 см⁻¹), 1,3 – (725, 1010, 1182–1356 см⁻¹) и 1,2 – (718, 1014, 1156–1300 см⁻¹) дизамещенным бензольным кольцам, валентным –C–C– колебаниям дизамещенным бензольным кольцам (1590–1610 см⁻¹). Помимо наличия характеристических частот, свойственных элементам структуры и обусловленных строением исходных мономеров, общим для всех исследуемых полимеров является наличие азометиновых групп (1600–1615 см⁻¹). При этом изменение количества бензольных колец не приводит к существенному изменению характера спектра полимеров.

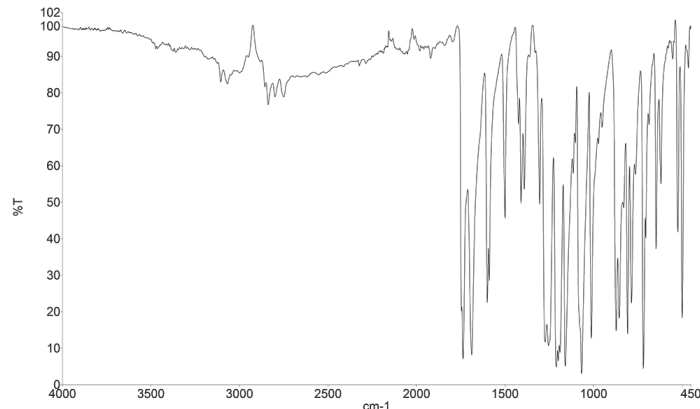


Рис. 1. ИК-спектр полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата.

Элементный анализ полученных полимеров показал, что экспериментальные данные практически подтверждают количественный состав атомов полимеров.

Рентгеноструктурный анализ полученных полиазометинов показал, что все полимеры являются частично-кристаллическими соединениями (степень кристалличности 40–45%) (рис. 2).

Следует отметить, что в процессе получения полиазометинов на свойства конечного продукта заметное влияние оказывают различные факторы [12]. В связи с этим в работе было исследовано влияние различных факторов – температуры, концентрации мономеров, продолжительности реакции – на выход и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полиазометинов. Как показали исследования, оптимальные условия синтеза полимеров, при которых достигаются наиболее высокие значения молекулярной массы, 40 град. – это температура реакционной среды, сум-

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии полиазометиннов.

Полимер	λ , см ⁻¹					
	–C(O)O–	–N=CH–	–O–	аром. C–H	=N–C(O)–N=	–Ar–C(O)–Ar–
ПАМ-1	1736	1650	–	3068–3106	1688	–
ПАМ-2	1737	1610	–	3050–3152	1682	–
ПАМ-3	1730	1600	–	3072–3172	1685	–
ПАМ-4	–	1612	1016	3000–3100	1685	1719

марная концентрация исходных мономеров 0,8 моль/л и продолжительность реакции 18 ч.

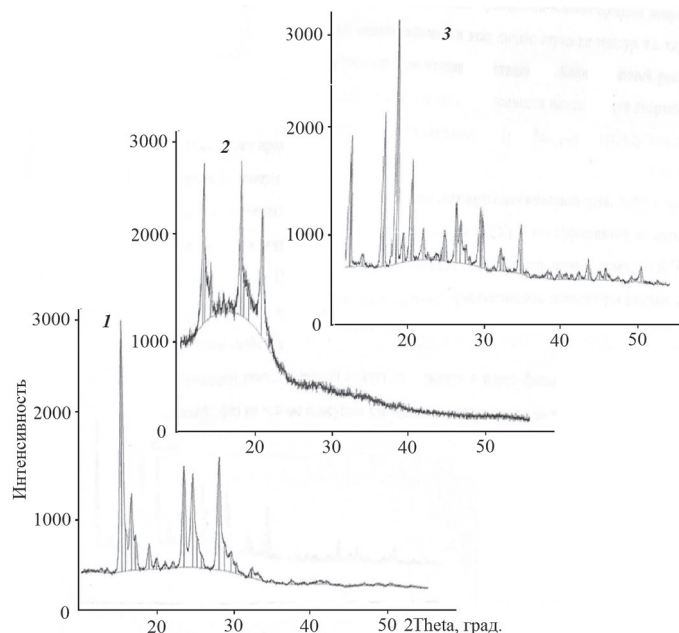


Рис. 2. Рентгенограмма полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (1), карбамида и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (2), карбамида и 4,4'-диформилдифеноксифталата (3).

Термостойкость полученных полиазометиннов оценивали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Анализ термограмм полученных полимеров показал простой процесс деструкции, протекающий в одну ступень. Проанализировав результаты ТГА, можно отметить, что поведение всех полиазометиннов одинаково. При этом процесс деструкции полиазометиннов происходит за счет разрушения следующих связей: азометиновой (–NC=N–), простой (–O–) и сложноэфирных связей (–O–C(O)–) и образованием конечных продуктов. В таблице 3 приведены результаты ТГА полиазометиннов.

Таблица 3. Результаты ТГА полиазометиннов.

Полимер	Температура потери массы, °C			
	2%	5%	10%	50%
ПАМ-1	335	350	370	405
ПАМ-2	260	290	320	487
ПАМ-3	215	245	300	550
ПАМ-4	210	225	235	525

Как видно из таблицы, термостойкость полученных полиазометиннов заметно зависит от химического строения макромолекулы полимера, т.е. от строения исходного ароматического диальдегида. Так, в зависимости от типа присоединения бензольного кольца значительно изменяется термостойкость полиазометина. Из полученных полимеров наиболее высокие значения термостойкости наблюдаются у полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата. В частности, 2%-ную потерю массы у данного полимера наблюдали при температуре 335°C. Это значительно выше, чем у остальных полиазометиннов. При переходе из 1,4- к 1,3- и 1,2- присоединением бензольного кольца происходит снижение термостойкости полиазометина. Такое снижение обусловлено изменением пространственного расположения бензольных колец в макромолекулах (стерические изменения), изменением длины, валентных углов и снижением энергии связи –C_{ар}–C(O)O– при переходе из 1,4- к 1,3- и 1,2- присоединениям [13]. Однако такое снижение термостойкости полиазометиннов в зависимости от типа присоединения бензольных колец компенсируется их лучшей технологичностью.

Как было отмечено выше, полученные полиазометины представляют собой плавкие материалы. В связи с этим были изучены физические состояния полимеров с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кроме того, интересно было выяснить влияние строения исходного ароматического диальдегида на температурные характеристики полиазометина. Как показали исследования, при первом нагревании полимеров происходит их плавление (рис. 3).

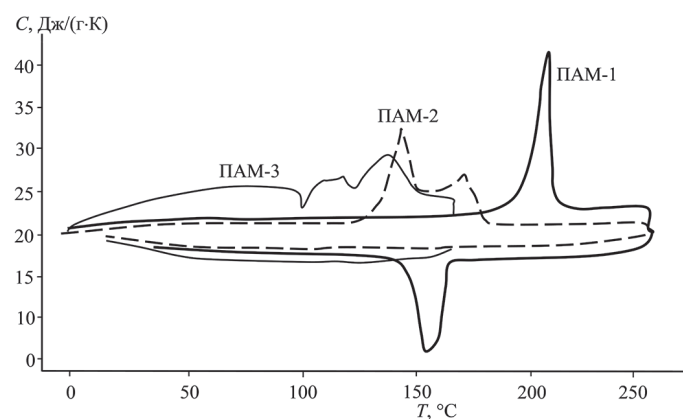


Рис. 3. ДСК полиазометиннов, полученных на основе карбамида и ароматических диальдегидов: 4,4'-диформилдифенокситерефталата (ПАМ-1), 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (ПАМ-2), 4,4'-диформилдифеноксифталата (ПАМ-3).

При этом значения температур плавления полиазометиннов, определенные по термограммам ДСК, совпали со значениями, определенными ранее, приведенными в таблице 1. Повторное нагревание полиазометиннов приводит к тому, что появляются выраженные переходы. Обнаруженные переходы связаны со стеклованием (T_c) и кристаллизацией ($T_{кр}$) полимеров (полиазометины на основе карбамида и ароматических диальдегидов: 4,4'-диформилдифенокситерефталат, 4,4'-диформилдифеноксиизофталат, 4,4'-диформилдифеноксифталат). Кроме того, видно, что процесс плавления полимеров на основе карбамида, 4,4'-диформилдифенокситерефталата и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата носит сложный экзотермический характер (рис. 2): $T_c = 24^\circ\text{C}$, $T_{пл} = 109^\circ\text{C}$ и $T_{кр} = 125^\circ\text{C}$. После охлаждения образцов после первого нагревания до 150°C наблюдается эндотермический пик при 98°C ($T_{кр}$). Такое поведение данных полимеров объясняется тем, что макромолекулы синтезированных полиазометиннов обладают достаточно жесткой структурой. Причем длина жесткой повторяющейся цепи зависит от строения исходного ароматического диальдегида. Так, сравнение температур начала плавления полиазометиннов (таблица 4) показывает, что полимер на основе карбамида и 4,4'-диформилдифенокситерефталата обладает более высокими значениями, почти на 30° .

Таблица 4. Результаты анализа полиазометиннов с помощью ДСК.

Полимер	Температура фазовых переходов, °C		
	T_c	$T_{кр}$	$T_{н.пл}$
ПАМ-1	55	156	189
ПАМ-2	51	–	160
ПАМ-3	52	–	140
ПАМ-4	54	110	138

Это связано с тем, что химическая структура элементарного звена макромолекулы ПАМ-1 более жесткая, чем молекулы остальных полимеров. В частности, один из показателей, определяющих гибкость макромолекул – способность молекулы изгибаться. Оценку возможности изгибаться для макромолекулы проводят с помощью такого показателя, как персистентная длина цепи [14].

При этом для жесткоцепных полимеров – чем меньше это значение, тем ниже гибкость макромолекулы. В случае полиазометинов на основе ароматических диальдегидов при переходе от 1,4-, 1,3- к 1,2-, очевидно, происходит снижение значения этого показателя, что и приводит к снижению температуры начала плавления. Однако при сравнении значений температур стеклования обнаружено, что это значение незначительно ниже у полиазометина на основе карбамида и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата. Это объясняется некоторым увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Известно [15], что одно из условий проявления жидкокристаллических свойств полимерами – наличие определенных жестких фрагментов в основной цепи. В этом плане наблюдаемая повышенная жесткость макромолекулы полиазометина на основе 4,4'-диформилдифенокситерефталата может способствовать проявлению данным полимером жидкокристаллических свойств, что и наблюдается на термограмме ДСК в интервале температур 180–210°C (рис. 3). Способность данного полиазометина плавиться с образованием мезоморфного состояния подтверждали с помощью рентгеноструктурного анализа полимера, который показал наличие упорядоченных структур в образце.

Как отмечено выше, синтезированные полиазометины растворяются в органических растворителях, что позволило методом полива раствора полимера в хлороформе отливать пленки. Полученные таким способом пленки показали прочность при растяжении в пределах 0,65–0,91 – 0,85 кгс/мм² и относительное удлинение 2–3%.

Таким образом, синтезированы частично-кристаллические полиазометины на основе карбамида и ароматических диальдегидов, растворимые в органических растворителях и плавкие. При этом в процессе плавления полиазометин на основе диальдегида – 4,4'-диформилдифенокситерефталата переходит в жидкокристаллическое состояние. Синтезированные полиазометины обладают достаточной термостойкостью, могут быть переработаны традиционными методами, что позволяет изготовить на их основе прочные волокна и пленки.

Литература

1. Овденко В.Н., Сыромятников В.Г., Колендо А.Ю. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т.3. №1. С. 6–31.
2. Issam A.M., Ismail J. Improvement of Thermal Stability of New Heteroaromatic Poly(azomethine urethane)s // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. Vol.100. P. 1198–1204.
3. Hindson J.C., Ulgut B., Friend R.H., Greenham N.C., Norder B., Kotlewski A., Dingemans T.J. All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 937–944.
4. Михайлин Ю.А. Жидкокристаллические полимеры // Полимерные материалы. 2006. №2. С. 24–30.
5. Ozeryanskii V.A., Pozharskii A.F., Schilf W., Kamiński B., Sawka-Dobrowolska W., Sobczyk L., Grech E. Novel Polyfunctional Tautomeric Systems Containing Salicylideneamino and Proton Sponge Moieties // Eur. J. Org. Chem. 2006. P. 782–790.
6. Ravikumar L., Prasad M.B., Vasanthi B.J, Gopalakrishnan K., Rajeshkumar J., Sengodan V. Synthesis, characterization and electrical conductivity of new poly (azomethine ester)s from hydroxy acids // Mater. Chem. Phys. 2009. Vol.115. P. 632–636.
7. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники (обзор) // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1153–1194.
8. Catanesu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurdac N., Simionescu C.I. Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s // Eur. Polymer J. 2001. Vol. 37. P. 2213–2216.
9. Левин О.В. Полимерные комплексы основания Шиффа с металлами селенного типа // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №22. С. 5–15.
10. M.A. Hussein, M.A. Abdel-Rahman, A.M. Asiri, K.A. Alamry, K.I. Aly. Review on: liquid crystalline polyaxomethines polymers. Basics, syntheses and characterization // Designed Monomers and Polym. 2012. Vol.15. P. 431–435.
11. Zalova T.V., Borukaev T.A. Polyazomethine-esters based on new aromatic dialdehydes // J. of the Balkan Tribological Association. 2010. Vol.16. №2. P. 279–283.
12. Tsai Fu-Chuan, Chang Chao-Ching, Liu Cheng-Liang, Chen Wen-Chang, Jenekhe Samson A. New thiophenelinked conjugated poly(azomethine)s: Theoretical electronic structure, synthesis and properties // Macromolecules. 2005. Vol. 38. №5. P. 1958–1966.
13. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
14. Бартнев Г.М., Френкель Г.М. Физика полимеров / Под ред. д-ра физ.-мат. наук А.М. Ельяшевича. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
15. Шибанов В.П. Жидкокристаллические полимерные системы – от прошлого к настоящему // Высокомолек. соединения. Серия А. 2014. Т. 56. №6. С. 727–762.