

Полиазометины на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и ароматических диальдегидов

Polyazomethines based on 3,3'-diaminodiphenylsulphone and aromatic dialdehydes

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.А. КЯРОВ², А.Х. МАЛАМАТОВ³

T.A. BORUKAEV¹, A.A. KYAROV², A.KH. MALAMATOV³

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

² Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

³ Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

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

² Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

³ Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона и ароматических диальдегидов в растворе получены новые полиазометины. Найдены оптимальные условия синтеза полимеров и подтверждены строение, полученных структур. Показано, что синтезированные полимеры обладают достаточной технологичностью, они хорошо растворяются в органических растворителях и плавятся. Обнаружено, что синтезированные полиазометины являются термостойкими полимерами, а процесс их деструкции протекает в одну стадию. Установлено, что полученные полиазометины в процессе плавления проявляют термотропные жидкокристаллические свойства.

Ключевые слова: полиазометины, 3,3'-диаминодифенилсульфон, ароматические диальдегиды, синтез, свойства.

New polyazomethines were obtained by low-temperature polycondensation of 3,3'-diaminodiphenylsulfone and aromatic dialdehydes in solution. The optimal conditions for the synthesis of polymers were found and the structure of the resulting structures was confirmed. It is shown that the synthesized polymers have sufficient manufacturability; they dissolve well in organic solvents and melt. It was found that the synthesized polyazomethines are heat-resistant polymers, and the process of their degradation proceeds in one stage. It has been established that the obtained polyazomethines exhibit thermo tropic liquid-crystal properties during melting.

Keywords: polyazomethines, 3,3'-diaminodiphenylsulfone, aromatic dialdehydes, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-39-42

Введение

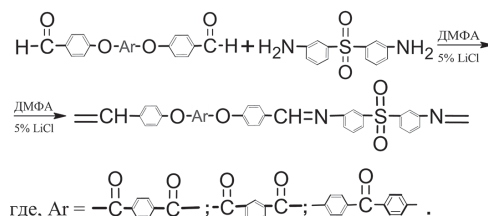
Полимерные азометины (ПАМ), макромолекулы которых содержат в основной цепи сопряженные системы, обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что отличает их от других полимеров. В частности, данные полимеры могут быть использованы в электронике в качестве полупроводниковых материалов [1], в различных устройствах и индикаторах: светодиодах, лазеры, фотоэлементы, транзисторы и т.д. [2–4]. Кроме того, известно использование композитных материалов на основе ПАМ и различных добавок. Причем в зависимости от природы добавки можно получить полимерные композитные материалы, в которых можно создавать определенные структуры, позволяющие формировать квантовые точки в материалах и придавать материалам проводимость [5, 6]. Такие материалы могут быть использованы в различных измерительных устройствах [7].

Среди существующих методов синтеза ПАМ, наиболее используемым является поликонденсация диаминов с диальдегидами [8]. При этом следует отметить, что, используя различные структуры исходных диаминов и диальдегидов, можно получить ПАМ с определенными физико-химическими свойствами [9]. В частности, чтобы улучшить технологичность ПАМ можно использовать диамины и дикарбонильные соединения, имеющие в своей химической структуре различные группировки типа –O–, –S–, –O–Si–O– и другие, которые существенно могут снизить жесткость макромолекул полимеров [10], что в итоге отражается на свойствах конечного материала. Настоящая работа посвящена синтезу новых ПАМ низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона с различными ароматическими диальдегидами: 4,4'-диформилдифенокситере-(изо)фталат; 4,4'–

диформилдифеноксibenзофенон, а также исследованию свойств полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Использованные в работе ароматические диальдегиды: 4,4'-диформилдифеноксibenзофенон, 4,4'-диформилдифеноксизофталат и 4,4'-диформилдифеноксibenзофенон, получали по методике [11]. Полимеры синтезировали низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона с соответствующими диальдегидами в растворе диметилформамида (ДМФА) с содержанием 5% LiCl и токе инертного газа. Схему реакции поликонденсации диамина и диальдегидов можно представить следующим образом:



Приведенную вязкость синтезированных полимеров определяли с помощью вискозиметра типа Уббелюде при температуре 25 °С с использованием раствора, приготовленного растворением в 10 мл хлороформа 0,05 г полимера.

Строение полученных ПАМ подтверждали методом ИК-спектроскопии, для чего использовали спектрометр «SHIMADZU» в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы для исследований представляли собой таблетки, полученные смешением полимеров с KBr и последующим прессованием смеси.

Рентгенофазовый анализ полученных ПАМ проводили с использованием прибора ДРОН-6. Для исследования использовали образцы в виде порошка. Прибор позволял получать рентгенограммы синтезированных полимеров.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы полученных ПАМ проводили на дериватографе TGA 400 фирмы Perkin Elmer (Голландия) в динамическом режиме нагревания. Нагревание образцов осуществляли от 25 до 800°C на воздухе. Навеска образца составляла 10⁻⁵ кг, скорость нагрева 2,5 град/мин.

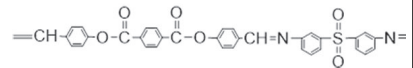
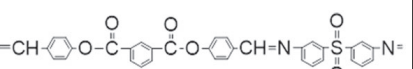
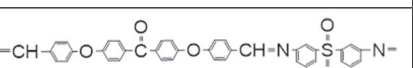
Фазовые переходы изучали на приборе DSC 400 фирмы Perkin Elmer (Голландия), а также с помощью поляризационного микроскопа NAGEMA PHMK 05 с температурной приставкой Boetius 82/7016 (Германия). При исследовании полимеров с помощью ДСК образцы были нагреты и охлаждены со скоростью сканирования 2,5 град/мин в атмосфере инертного газа.

Результаты и их обсуждение

Полученные в работе ПАМ представляли собой окрашенные в светло-желтый цвет и хорошо растворимые в органических растворителях порошки. Некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 1.

Химическое строение повторяющихся звеньев синтезированных полимеров было подтверждено с помощью ИК спектроскопии (рис. 1, пример), качественного рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Так, анализ ИК спектра ПАМ на основе 3,3'-дифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (рис. 1) показывает присутствие характерных полос поглощения для различных групп в области, см⁻¹: 1630–1680 (–CH=N–); 1730–1750 (–C(O)O–); 1480–1500 – ароматические ядра и 1315–1335 (–SO₂–). Использование 4,4'-диформилдифеноксидифталата и 4,4'-диформилдифеноксидифенона не приводило к существенному изменению характера спектров ПАМ.

Таблица 1. Строение и некоторые свойства полиазометиннов.

№ п/п	Полимер	$\Pi_{\text{пр}}^*$, дл/г	$T_{\text{пл}}$, °C
ПАМ-1		0,31	192–210
ПАМ-2		0,32	181–200
ПАМ-3		0,33	179–194

Примечание: выход полимеров количественный ~90%.

Следует отметить, что помимо наличия характеристических частот, свойственных элементам структуры и обусловленных строением исходных мономеров, общим для всех исследуемых полимеров является наличие полос, характерных для концевых карбонильных групп (полоса 1660–1700 см⁻¹), в то время как частоты, характерные для амминных групп, не обнаружены. Если учесть, что при реакции применялись строго эквимолекулярные количества компонентов, то, по-видимому, уменьшение активности функциональных групп по мере роста макромолекулы, если оно имеет место, более характерно для карбонильной группы.

Для получения высокомолекулярных ПАМ в работе нами были исследовано влияние различных факторов: концентрации мономеров, температуры, продолжительности процесса, на выход и молекулярную массу полимера. Как показали исследования, оптимальными условиями синтеза ПАМ являются: суммарная концентрация мономеров – 0,8 моль/л; температура реакционной среды – 20°C и продолжительность поликонденсации – 18 ч. Именно при этих условиях получают полимеры с наибольшими значениями приведенной вязкости и количественными выходами.

Рентгеноструктурный анализ, синтезированных ПАМ показал, что они представляют собой частично-кристаллические полимеры (рис. 2, пример). Частично-кристаллическими полимерами являются и другие синтезированные нами ПАМ. Очевидно, образование кристаллических фаз в полимерах происходит в результате наличия сильного межмолекулярного взаимодействия, а также жестких фрагментов в цепи макромолекулы ПАМ. При этом жесткость цепи и симметричность фрагментов макромолекул ПАМ будут благоприятствовать возникновению большого числа контактов между цепями и, следовательно, повысят интенсивность взаимодействия между определенными группами атомов [12]. В частности, такое активное взаимодействие возможно за счет полярных –CH=N–, –C(O)O– и –SO₂– групп, которые имеются в полученных макромолекулах ПАМ в достаточном количестве.

Степень кристалличности ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона, 4,4'-диформилдифенокситерефталата, 4,4'-диформилдифеноксидифталата и 4,4'-диформилдифеноксидифенона составляла около 35%, 30% и 28%, соответственно.

Как было сказано выше, большинство известных ПАМ являются труднорастворимыми или нерастворимыми неплавкими веществами. Синтезированные нами ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона, 4,4'-диформилдифенокситерефталата и 4,4'-диформилдифеноксидифенона оказались плавкими, и представляло интерес изучение их поведения при изменении температуры: фазовые переходы и термостойкость. Кроме того, было интересно выяснить влияние строения исходных ароматических диальдегидов на температурные характеристики конечного полимера – ПАМ.

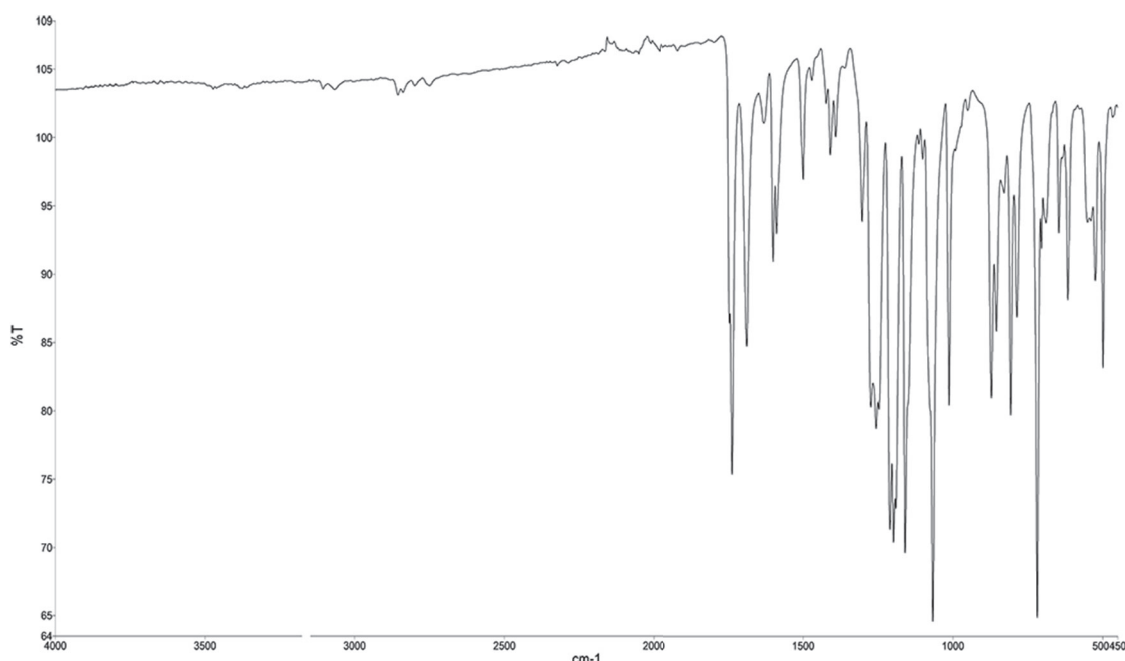


Рис. 1. ИК-спектр ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата.

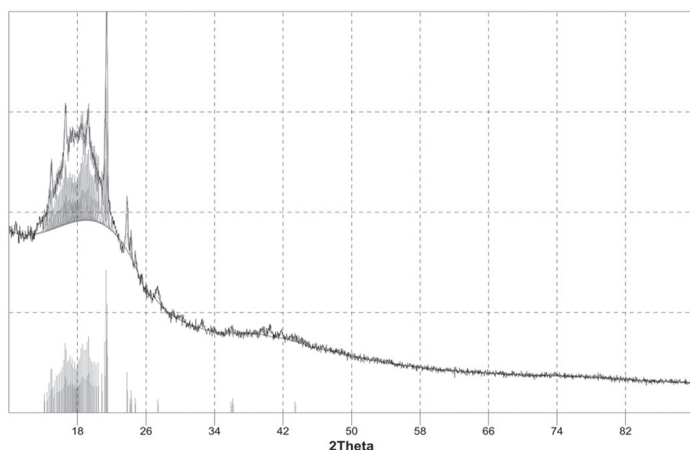


Рис. 2. Рентгенограмма ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров показал, что синтезированные ПАМ обладают достаточной термостойкостью. Результаты сравнительного ТГА, полученных полимеров приведены в табл. 2. Анализ данных ТГА синтезированных полимеров показывает, что термическая устойчивость возрастает в ряду ПАМ-3 → ПАМ-2 → ПАМ-1, т.е. максимальную термостойкость имеет ПАМ-1, полученный на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата. При этом интенсивные потери массы от 5% и более у ПАМ-1 происходят при температуре выше 335°C, тогда как для остальных полимеров интенсивные потери массы наблюдали при температуре 280°C и выше. При этом следует отметить, что все полимеры имели достаточно несложный процесс разложения, протекающий в одну стадию. Можно отметить, что поведение всех полимеров при нагреве и охлаждении идентично. Природа разложения синтезированных полимеров объясняется; в первую очередь, разрушением азометиновой связи ($-\text{HC}=\text{N}-$), сложноэфирных ($-\text{OC}(\text{O})-$) и простых эфирных связей с образованием конечных продуктов [13]. Однако такие недостатки синтезированных ПАМ-2 и ПАМ-3, как низкая термическая и термоокислительная стойкость, компенсируются их улучшенной технологичностью.

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа полиазометиннов.

Полимеры	Температура потери массы, °C			
	2%	5%	10%	50%
ПАМ-1	310	335	350	515
ПАМ-2	255	295	335	500
ПАМ-3	240	280	315	495

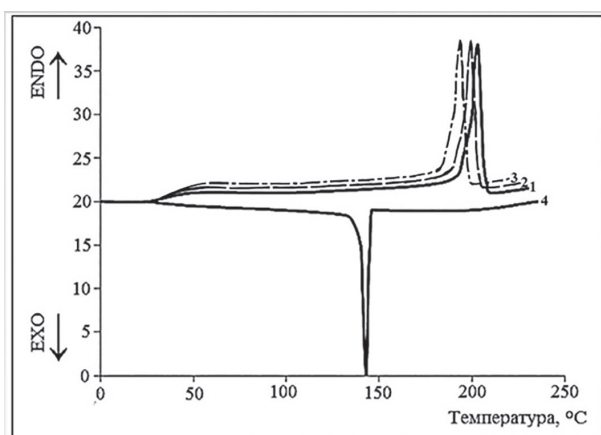


Рис. 3. Кривые ДСК ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (1-нагрев, 4-охлаждение), 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (2), 4,4'-диформилдифеноксибензофенона (3).

Для обнаружения существования фазовых переходов в ПАМ метрии (ДСК). Исследуемые полимеры были нагреты и охлаждены со скоростью сканирования 2,5 град/мин в атмосфере инертного газа (рис. 3). Как видно из рисунка, ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диформилдифенокситерефта-

лата при нагревании начинал плавиться при температуре 195°C (рис. 3, кривая 1). При этом эндотермический эффект имел максимум при температуре 200°C. Наблюдаемый переход на термограмме ДСК обусловлен плавлением кристаллической фазы и образованием полимерного расплава.

При охлаждении ПАМ-1 на термограмме ДСК (рис. 3, кривая 4) появляется экзотермический эффект с минимумом при 143°C, который соответствует температуре кристаллизации полимера. Для остальных полимеров обнаружено, что температурные переходы, соответствующие плавлению, находятся ниже, чем у ПАМ-1 (рис. 3, кривые 2, 3). Снижение температуры плавления ПАМ-2, ПАМ-3 обусловлено строением макромолекул полимеров. В частности, в отличие от ПАМ-1, в ПАМ-2 имеются 1,3- связи в ароматическом кольце, а в ПАМ-2 – простые эфирные связи. Все эти моменты способствуют увеличению гибкости макромолекул ПАМ.

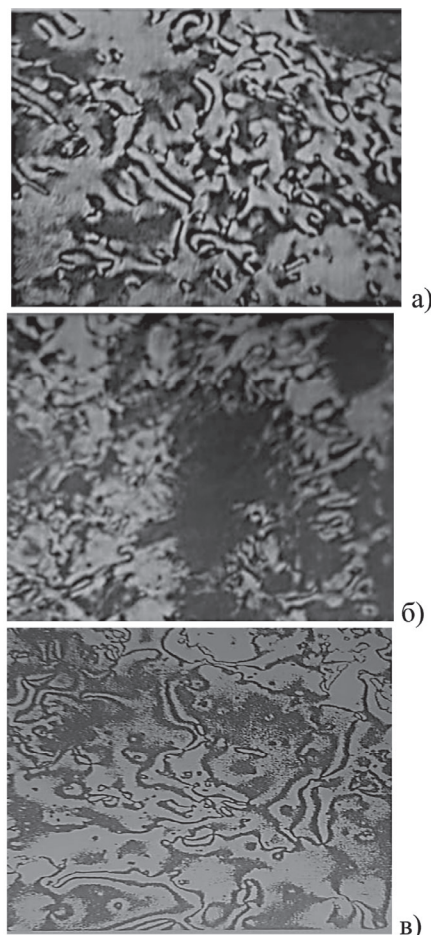


Рис. 4. Микрофотографии полиазометиннов, полученные с помощью поляризационного микроскопа: а – ПАМ-1 (204°C); б – ПАМ-2 (190°C); в – ПАМ-3 (185°C) (6,3-кратное увеличение, 15 мм фокусное расстояние).

Следует отметить, что кристаллические фазы синтезированных ПАМ при нагревании плавилась с образованием расплава, обладающего оптической анизотропией. Такое поведение полученных ПАМ в расплаве обусловлено тем, что жесткая и полярная азометиновая связь способствует ориентации фрагментов макромолекулы полимера вдоль цепи. Кроме того, синтезированные ПАМ содержат ароматические фрагменты. Наличие таких фрагментов в цепи макромолекул ПАМ также будет способствовать образованию расплава, обладающего оптической анизотропией [14].

При наблюдении синтезированных ПАМ в поляризационном микроскопе обнаружено, что полимеры плавилась при температурах, соответствующих термограммам ДСК, проявляя оптическую анизотропию (рис. 4, а, б, в). Такое поведение синтезированных ПАМ обусловлено тем, что макромолекулы полимеров состоят из жестких фрагментов, которые связаны между собой шарнирными группами. Кроме того, как отмечалась выше, азометиновая $-\text{CH}=\text{N}-$ связь, обладая определенной жесткостью и по-

лярностью, способствует ориентации макромолекулы полимера. В свою очередь, такая структура макромолекулы и возможная ее ориентация сказываются на пространственном расположении макромолекулы, межмолекулярных взаимодействиях и в целом на образовании определенных упорядоченных структур.

Заключение

Таким образом, низкотемпературной поликонденсацией получены новые частично-кристаллические ПАМ на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и диальдегидов различного строения (4,4'-диформилдифенокситерефталата, 4,4'-диформилдифеноксизофталата, 4,4'-диформилдифеноксифенона), которые обладают хорошей термостойкостью и технологичностью. При этом, полученные ПАМ в процессе плавления переходят в мезоморфное состояние, проявляя оптическую анизотропию.

Литература

1. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники. Обзор. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т.38. вып. 10. С. 1153–1194.
2. Itabashi A., Fukushima M., Murata H. Multi-Layer Polymer Light-Emitting Prepared by Vapor Deposition Polymerization of Polyazomethine Thin Film // J. Appl. Phys. 2008. Vol.47, №2. P. 1271–1278.
3. Wang L., Qiu W., Liu W. A sensitive Schiff-base fluorescent indicator for the detection of Zn^{2+} // Inorg. Chem. Commun. 2010. Vol. 13. P. 1122–1127.
4. Junjie Li., Chunhua Lai., Xiongzi Xiang, Wang L. Synthesis and characterization of poly-Schiff bases with a donor-acceptor structure containing thiophene units as thermoelectric materials // J. of Mater. Chem. C. 2015. Issue II. 3. P. 2693–2701.
5. Chen L., Chen Z., Huang Li.W., Li X., Liu X. Dynamic imine chemistry assisted reaction induced hetero-epitaxial crystallization: Novel approach towards aromatic polymer/CNT nanohybrid shish-kebabs and related hybrid crystalline structures // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 1739–1745.
6. Gou P., Kraut N.D., Feigel I.M., Star A. Rigid versus Flexible Ligands on Carbon Nanotubes for the Enhanced Sensitivity of Cobalt Ions // Macromolecules. 2013. Vol.46. P. 1376–1383.
7. Pethe G.B., Yaul A.R., Devhade J.B., Aswar A.S. Synthesis and Characterization of Some Chelate Polymers of poly-Schiff base Ligand // Der Pharma Chemica. 2010. Vol.2, №3. P. 301–308.
8. Овдеенко 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.
9. Ravikumar L., Saravanam R. Synthesis of Soluble, Curable, and Thermally Stable Aromatic Polyamides Bearing Thiourea and Pendant 4-Pyridylformylimino Groups // Int. J. Polym. Mater. 2012. Vol. 61. №13. P. 1050–1064.
10. Racles C., Cozan V., Sajo I. Influence of Chemical Structure on Processing and Thermotropic Properties of Poly(siloxane-azomethine)s // High Perform. Polym. 2007. Vol.19. P. 541–552.
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. Шибаев В.П., Бобровский А.Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы // Успехи химии. 2017. Т.86. №11. С. 1024–1072.
13. Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Ильина О. В., Хахинов В. В. Синтез и исследование ароматических полииминоэфиров // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2020. Вып. 1. С. 4–10.
14. Bhowmik P.K., Han H., Nedeltchev A.K., Mandal H.D., Jimenez-Hernandez J.A., McGannon P.M., Lopez L., Kang S-W., Kumar S. Synthesis and characterization of thermotropic liquid-crystalline properties of azomethine dimmers // Lig. Cryst. 2009. Vol.36. №12. P. 1389–1399.