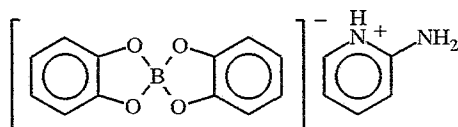


В. И. Грачек, Л. П. Чехович

ДИ(*o*-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)БОРАТ 2-АМИНОПИРИДИНИЯ —
 ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОР И ПЛАСТИФИКАТОР
 ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН

Взаимодействием борной кислоты с пирокатехином и 2-аминопиридином синтезирован ди(*o*-фенилендиокси)борат 2-аминопиридиния и исследован в качестве термостабилизатора и пластификатора полиамидных мембран.

В предыдущих исследованиях нами было показано, что эфиры борной кислоты обладают высокой фунгицидной активностью [1, 2] и являются хорошими термостабилизаторами полимерных материалов [3, 4]. Комплексные соединения бора, обладающие высокими фунгицидными свойствами [5], не были исследованы на термостабилизирующую активность. В настоящей работе нами получено новое комплексное соединение бора — ди(*o*-фенилендиокси)борат 2-аминопиридиния и исследовано в качестве стабилизатора и пластификатора полиамидных мембран.



Комплексное соединение бора получали взаимодействием борной кислоты, пирокатехина и 2-аминопиридина в водном растворе при нагревании. Состав и строение синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и спектральных исследований.

В ИК спектре комплексного соединения присутствуют полосы, характеризующие симметричные и асимметричные колебания В—О в области 1040 и 1345 см⁻¹, а в области 1090 и 1240 см⁻¹ — симметричные и асимметричные колебания группы С—О. Полосы, соответствующие пиридиновому кольцу, присутствуют в области 1580, 1570 и 1465 см⁻¹, т. е. несколько смещены в низкочастотную область по сравнению с поглощением самого 2-аминопиридина. Изменения в характере поглощения указывают на то, что при комплексообразовании происходит определенная перестройка электронной структуры лиганда. Пик в области 994 см⁻¹ показывает, что в данном соединении бор имеет координационное число четыре [6].

В масс-спектре комплекса интенсивность пика иона [M-H]⁺, *m/z* 321 составляет 46%. Наиболее интенсивными в спектре (60...100%) являются пики иона дипирокатехинбората [C₁₂H₈O₄B]⁺, *m/z* 227 и осколочного иона, образующегося в результате разрыва связей С—О и отщепления одного бензольного кольца [C₆H₄O₄B]⁺, *m/z* 151. Кроме того, присутствуют малоинтенсивные (10...18%) пики [C₆H₄O₃B]⁺, *m/z* 135 [C₆H₄O₂]⁺, *m/z* 108, [C₆H₄O]⁺, *m/z* 92, [C₅H₄N]⁺, *m/z* 68 и [C₅H₅]⁺, *m/z* 65.

Синтезированный ди(*o*-фенилендиокси)борат 2-аминопиридиния в количестве 0,10...0,30 мас. % вводили в раствор полиамида марки АК 60/40 в смеси муравьиной кислоты и глицерина. Раствор перемешивали и формовали мембраны. Полученные мембраны сушили на воздухе, а затем

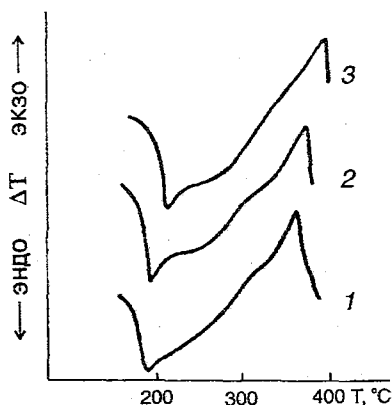
Характеристика модифицированных мембран

Мембрана	Комп-лекс, мас.%	Q , мл/мин·см ²	P , атм	σ , МПа	ϵ , %	Δn^* , кал/г	χ , %	$T_{пл}$, °C	T_5 , °C	T_{10} , °C
1	0,10	21,5	2,20	9,9	54,3	16,3	33,4	194	280	360
2	0,15	21,8	2,18	9,9	73,0	15,9	32,7	200	355	398
3	0,20	21,9	2,16	10,0	82,6	15,6	31,8	205	360	400
4	0,25	22,6	2,12	10,3	91,0	15,0	30,9	208	360	400
5	0,30	24,6	2,11	9,8	88,0	15,6	29,6	198	355	396
6		21,5	2,20	9,2	43,1	17,3	37,6	180	210	340

* Теплота плавления.

отжигали при температуре 110 °С. Сравнительные характеристики мембран, модифицированных и контрольной, представлены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что введение комплекса не изменяет основных структурно-фильтрационных свойств мембран: производительность фильтрации (Q) и точка пузырька (P) существенно не отличаются от этих же параметров контрольного образца. Основные физико-механические характеристики мембран: прочность при разрыве (σ) и удлинение при разрыве (ϵ) модифицированных мембран выше по сравнению с контрольной мембраной. Так, прочность увеличивается на 7...11%, а удлинение в 1,25...2,1 раза. Увеличение эластичности сопровождается уменьшением степени кристалличности мембран (χ). С увеличением количества комплексного соединения в мембране степень кристалличности уменьшается.

Дериватограммы модифицированных мембран показывают (рисунок), что при 180 °С у контрольной мембраны присутствует эндотермический пик, свидетельствующий о плавлении полимера. Участок кривой между этим пиком и экзотермическим пиком при 360 °С характеризует начальную стадию окисления полимера. Сопоставляя данные ДТА контрольного и модифицированного образцов, можно сделать вывод, что кривая от пика плавления к экзотермическому пику у модифицированных мембран проходит более плавно и экзотермический пик наблюдается при температуре 380 °С. Температура плавления модифицированных мембран увеличивается на 20...28 °С, температура 5% потери массы — на 145...150 °С, температура 10% потери массы — на 58...60 °С.



Кривые ДТА мембран: 1 — контрольная мембрана, 2 — мембрана, содержащая 1% модификатора, 3 — мембрана, содержащая 2,5% модификатора

Мембраны подвергали искусственному старению в термощкафу на воздухе при 100 °С в течение 24 ч. После старения определяли их физико-механические показатели. Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, 2, показывает, что прочность и эластичность модифицированных мембран изменяется меньше, чем контрольной мембраны. Так, при введении 0,1 мас.% модификатора прочность изменяется на 29%, а эластичность на 10% меньше по сравнению с контрольной мембраной. С увеличением количества комплексного соединения до 0,15...0,25 мас.% прочность изменяется в 4...6 раз, а эластичность на 14...33% меньше.

Таблица 2

Физико-механические свойства модифицированных мембран

σ_0 , МПа	ϵ_0 , %	Термостарение (100 °С, 24 ч)				Действие радиации (2,5 Мрад, 30 °С)			
		σ	$K\sigma^*$	ϵ	$K\epsilon^*$	σ	$K\sigma$	ϵ	$K\epsilon$
9,9	54,3	4,0	0,41	13,6	0,25	9,4	0,95	27,2	0,50
9,9	73,0	7,8	0,79	27,0	0,37	9,7	0,98	57,7	0,79
10,0	82,6	8,8	0,88	36,3	0,44	9,6	0,96	68,6	0,83
10,3	91,0	9,1	0,88	43,7	0,48	9,9	0,96	77,3	0,85
9,8	88,0	7,9	0,81	37,8	0,43	9,6	0,98	73,9	0,84
9,2	43,3	1,1	0,12	6,5	0,15	9,0	0,97	26,1	0,60

* $K\sigma = \sigma/\sigma_0$, $K\epsilon = \epsilon/\epsilon_0$.

Исследования показали, что ди(о-фенилендиокси)борат 2-аминопиридина является пластификатором и термостабилизатором полиамидных мембран. Термостабилизирующее действие комплексного соединения обусловлено, во-первых, наличием атомов бора, которые могут блокировать радикалы вследствие высокой склонности к присоединению групп, обладающих свободными электронами [7], во-вторых, наличием атомов азота, которые способны обрывать цепи [8]. Пластифицирующее действие модификатора объясняется внедрением его между макромолекулами полимерной цепи, что приводит к разрыву межмолекулярных водородных связей макроцепей. При этом химическое присоединение комплексного соединения к макромолекулам полиамида (химическое присоединение несомненно, ибо водорастворимый комплекс «вымылся» бы водой в процессе получения мембран) приводит к разветвленности полимерной цепи, которая нарушает регулярную структуру цепи и становится фактором, препятствующим кристаллизации полимера.

Применение микрофильтрационных мембран в медицине, фармакологии, пищевой промышленности требует их стерилизации. Одним из методов стерилизации является γ -облучение в дозе 2,5 Мрад. Исследования модифицированных мембран, проведенные после радиационной стерилизации, показали (табл. 2), что при введении модификатора эластичность мембран изменяется в 2,5...3 раза меньше, чем контрольной мембраны при сохраняющейся прочности. Появляется возможность повторной стерилизации γ -облучением модифицированных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках КВг. Масс-спектры получены на спектрометре Varian MAT-311 с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизирующего излучения 70 эВ. Термоокислительную стабильность мембран оценивали на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) при линейном повышении температуры со скоростью

5°C/ мин в воздушной среде. Масса образцов 100 мг. Физико-механические характеристики мембран определяли по стандартным методикам на приборе УМИВ-3. Стерилизацию образцов мембран проводили γ -облучением в дозе 2,5 Мрад на установке РХМ-20, мощностью 300 рад/с, источником излучения служил ^{60}Co .

Ди(*o*-фенилендиокси)борат 2-аминопиридиния. В 150 мл горячей воды растворяют 3,1 г (0,05 моль) борной кислоты, 16,5 г (0,15 моль) пирокатехина и 4,7 г (0,05 моль) 2-аминопиридина. Смесь нагревают до 70 °С и при перемешивании выдерживают 1 ч. При охлаждении сначала выпадает маслянистая жидкость, которая на холоду кристаллизуется. Кристаллическое вещество отделяют, сушат и перекристаллизовывают из смеси этанол—эфир—гексан, 2 : 1 : 1. Получают белые кристаллы ди(*o*-фенилендиокси)бората 2-аминопиридиния. Выход 11,4 г (71%). $T_{\text{пл}}$ 205...206 °С. Найдено, %: С 63,64; Н 4,42; В 3,39; N 8,72. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BN}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 63,42; Н 4,65; В 3,35; N 8,70.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачек В. И., Лукашик А. Н., Мотолько Г. Р., Наумова С. Ф. // ДАН БССР. — 1989. — Т. 33. — С. 545.
2. Грачек В. И., Мотолько Г. Р., Наумова С. Ф. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. — 1990. — № 1. — С. 52.
3. Бондарева О. М., Грачек В. И., Лопатик Д. В., Мотолько Г. Р., Наумова С. Ф., Осипенко И. Ф., Прокончук Н. Р. // Хим. волокна. — 1986. — № 6. — С. 24.
4. Грачек В. И., Мотолько Г. Р., Наумова С. Ф., Козлов Н. С. // ДАН БССР. — 1988. — Т. 32. — С. 235.
5. Грачек В. И., Наумова С. Ф., Шелемова И. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. — 1987. — № 1. — С. 116.
6. Шварц Е. М., Игнаш Р. Т., Иевиньш А. Ф., Абеле В. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1972. — № 2. — С. 141.
7. Джерард В. Химия органических соединений бора. — М.: Химия, 1966. — 317 с.
8. Carisson D. // Polym. News. — 1986. — Vol. 11. — P. 169.

Институт физико-органической химии
АН Республики Беларусь, Минск 220072

Поступило в редакцию 03.04.97
После переработки 08.01.98