

СИНТЕЗ

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. В. М. Агапов, С. Н. Салазкин, В. А. Сергеев,
Л. И. Комарова, П. В. Петровский, Г. И. Тимофеева

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ И ПОЛИАРИЛЕНЭФИРСУЛЬФОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ VI ГРУППЫ

Впервые получены ароматические полиэфиркетоны и полиэфирсульфонов с фрагментами аренметалл(Сr, Mo, W)трикарбонилов. Показано, что на результаты синтеза металлсодержащих полиариленэфиркетонов и полиариленэфирсульфонов (сохранение растворимости, η_{sp} и содержание металлтрикарбонильных групп) большое влияние оказывают строение, растворимость и молекулярная масса исходного полимера, природа растворителя, температура и продолжительность реакции, природа металла. Разработаны методы получения растворимых высокомолекулярных полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов, содержащих фрагменты аренметалл(Сr, Mo, W)трикарбонилов в основной полимерной цепи, с регулированием содержания металла в широком диапазоне (0,7 – 12 мас.%, 0,1 – 1,5 атома на 1 звено полимера).

В последние годы получили интенсивное развитие работы по синтезу и исследованию металлсодержащих полимеров [1, 2]. В большинстве работ, посвященных синтезу металлсодержащих полимеров, авторы подчеркивают, что введение металла в полимерную матрицу придает полученным металлсодержащим полимерам дополнительный комплекс свойств по сравнению с исходными полимерами.

Одним из способов получения металлсодержащих ароматических полимеров является химическая модификация исходных ароматических полимеров карбонилами металлов, в частности карбонилами металлов VI группы [3–5]. Судя по литературным данным, исследователями были использованы немногие классы ароматических полимеров в реакции с карбонилами металлов VI группы. Так, в работе [3] использовали некоторые ароматические полимеры. Например, при взаимодействии полифениленоксида с карбонилами металлов VI группы наблюдали как образование координированных карбонилами металлов ароматических полимеров, так и разрыв простых эфирных связей с образованием фенолятов металлов. Реакцией карбонилов металлов VI группы с полимерами осуществлен также синтез металлсодержащего полистирола [4] и полисиликсанов [5], содержащих фенильные заместители.

Представлялось актуальным исследовать возможность образования металлсодержащих ароматических высокомолекулярных соединений на основе новых перспективных термо-, тепло- и хемостойких полимеров – полиариленэфиркетонов (ПАЭК) и полиариленэфирсульфонов (ПАЭС) [6–9].

Исходные ПАЭК и ПАЭС синтезировали реакцией нуклеофильного замещения по методике [9] и реакцией электрофильного замещения по методике [10]. Карбонилии металлов VI группы перекристаллизовывали из смеси гексан : бензол = 1 : 1 и далее сублимировали в вакууме при 80°.

Диоксан кипятили с соляной кислотой в течение 6–12 ч, сушили щелочью и перегоняли. ТГФ кипятили 30 мин с суспензией хлорида меди, после чего перегоняли. Затем ТГФ сушили над гранулами щелочи и окончательно перегоняли над гидридом кальция.

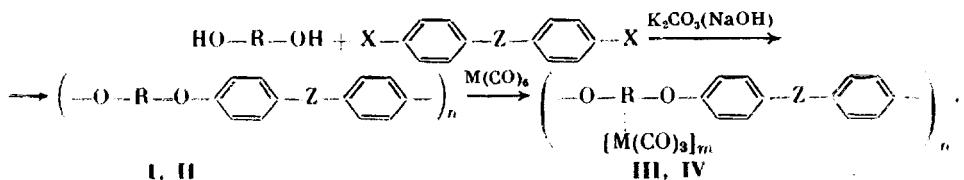
Металлсодержащие ПАЭК и ПАЭС синтезировали следующим образом. В круглодонную колбу, снабженную капилляром для непрерывной подачи инертного газа, холодильником, механическим скребком для возвращения в зону реакции сублимированного карбонила металла VI группы, и соединенную со счетчиком пузырьков, загружали 0,0123 осново-моль исходного ароматического простого полиэфира и добавляли 400 мл донорного растворителя (диоксан). После полного растворения полимера в реакционную среду добавляли 0,0123 моля карбонила металла VI группы и кипятили реакционную смесь в течение 15 ч.

После охлаждения реакционную массу фильтровали через фильтр Шотта, добавляли 100 мл донорного растворителя (диоксан) и осаждали в смесь метанол : гексан = 1 : 5. Далее металлсодержащий полимер многократно промывали гексаном и сушили в вакууме в течение 24 ч при 60°. Выход рассчитывали в зависимости от содержания металла в полимере.

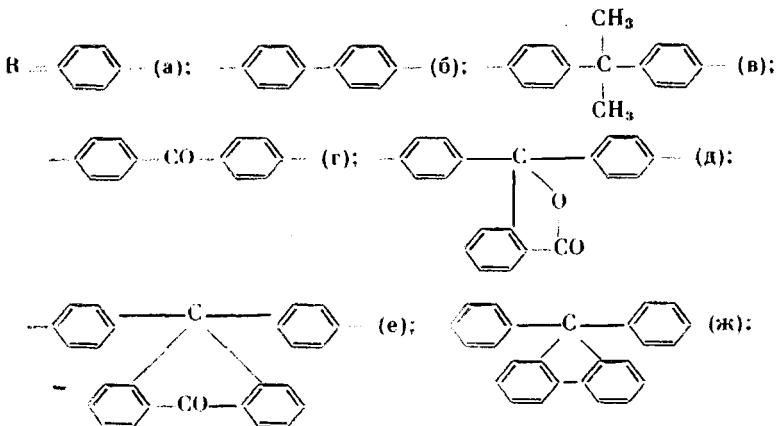
ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометрах М-80, «Perkin – Elmer» (модель 457), «Bruker» (модель 113V). Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H снимали на спектрометре «Bruker WP-200SY» с рабочей частотой соответственно 50,31 и 200,13 МГц в дейтерохлорформе. В качестве внутреннего эталона использовали сигнал растворителя ($\delta=7,25$ м. д. для ЯМР ^1H и $\delta=76,91$ м. д. для ЯМР ^{13}C).

Средневесовые молекулярные массы рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [11].

На основе ПАЭК (I) и ПАЭС (II), полученных реакцией ароматического нуклеофильного замещения, синтезированы металлсодержащие ПАЭК (III) и ПАЭС (IV) по схеме



где



$\text{X}=\text{F}, \text{Cl}; \text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{Z}=\text{CO}; \text{SO}_2; m=0,1-1,5$.

Полученные металлсодержащие полимеры III и IV содержали металлы в широком диапазоне от 0,7 до 12 мас.%, что соответствовало 0,1–1,5 атомам металла на одно составное повторяющееся звено полимера.

О наличии аренметаллтрикарбонильных фрагментов в полимерных цепях III и IV свидетельствуют в ИК-спектрах полосы 1897, 1973 см⁻¹

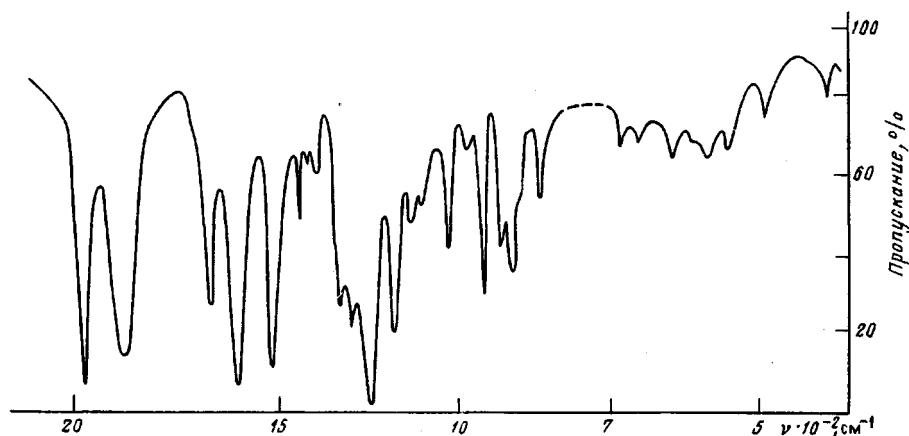


Рис. 1. ИК-спектр хромсодержащего ПАЭК на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана с $m=0,54$

(валентные колебания группы CO), 665 cm^{-1} (деформационные колебания $\delta(\text{M}-\text{CO})$), 275 cm^{-1} (валентные колебания металл – координированное ароматическое кольцо ν) (рис. 1). В спектре ЯМР ^1H (рис. 2, а) к аренметаллтрикарбонильным фрагментам отнесены сигналы в области $\delta=4,9-6,2$ м. д. (протоны координированных ароматических ядер) и в спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2, б) – в области $\delta=87-95$ м. д. (координированные ароматические кольца) и $\delta=230-232$ м. д. (карбонилы металлтрикарбонильной группы). Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов, отнесенных нами в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C к координированным и некоординированным ароматическим кольцам, позволяет оценить содержание аренметаллтрикарбонильных фрагментов в полимерной цепи, которое оказалось сопоставимым с данными из элементного анализа. Так, для ПАЭК на основе 2,2-бис-4'-гидроксифенил)пропана $m=0,54$ по данным элементного анализа и 0,61 из спектров ЯМР. По-видимому, некоторое различие в значениях m можно объяснить, исходя из предположения, что наряду с реакцией, приводящей к основной структуре, могут происходить побочные реакции, приводящие к дефектным структурам, а также точностью интегрирования в спектрах ЯМР при недостаточно высоком соотношении сигнал – шум для сигналов координированных ароматических колец.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на синтез металлсодержащих ПАЭК и ПАЭС, является состояние реакционной системы. Это может быть гомогенный раствор, набухший полимер, система из набухшего полимера и растворителя, сuspензия полимера в растворителе.

При изучении взаимодействия ПАЭК и ПАЭС с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (табл. 1) было показано, что для получения хорошо растворимых ПАЭК и ПАЭС с высоким содержанием хрома необходимо осуществлять синтез в гомогенном растворе. Синтез при взаимодействии $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с ПАЭК и ПАЭС, находящимися в супензии¹ (табл. 1, опыты 1–4) или в набухшем состоянии, приводит к образованию нерастворимых полимеров как правило с низким содержанием хрома. Когда при синтезе мы имеем гетерогенную реакционную систему в виде набухшего полимера и растворителя, не удается получить полностью растворимых полимеров с высоким содержанием металла. В тех случаях, когда гетерогенная система образуется при

¹ Для сопоставления в химических превращениях использовали ПАЭК, синтезированный реакцией электрофильного замещения.

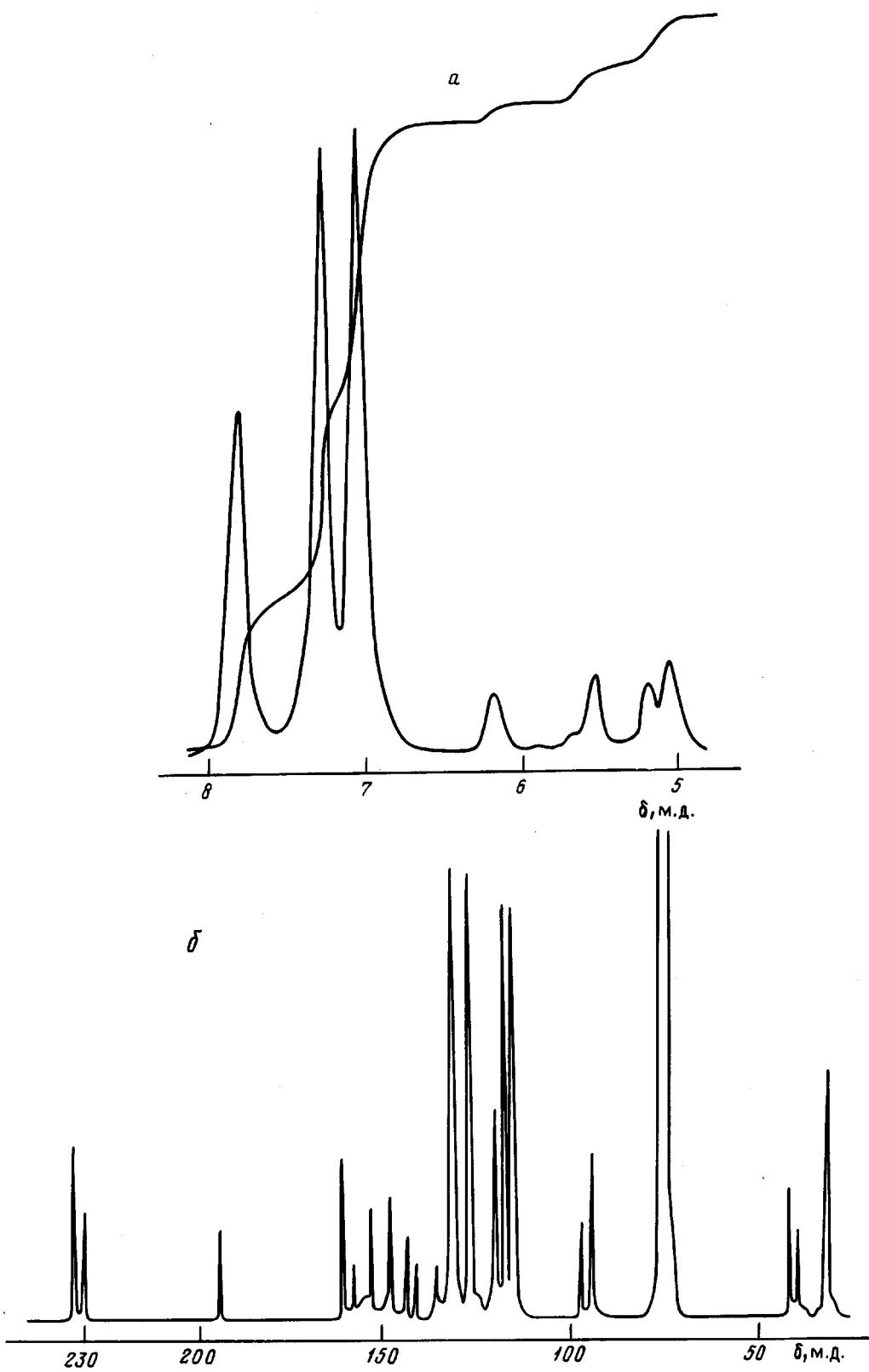


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (*a*) и ^{13}C (*b*) хромсодержащего ПАЭК на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана с $m=0,63$

Таблица 1

Результаты синтеза хромсодержащих ароматических простых полиэфиров на основе бисфенолов и дифторпроизводных формулы $F-\text{C}_6\text{H}_4-Z-\text{C}_6\text{H}_4-F$

Опыт, №	Исходный полимер			Полимер, содержащий $\text{Cr}(\text{CO})_3$		
	бисфенол	Z	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	Cr	
					атом/ /звено	мас.-%
1	Гидрохинон	—CO— —SO ₂ —	0,47 0,82	— ** — **	0,05 0,20	0,70 2,38
2	4,4'-Дигидроксидифенил	—CO— —SO ₂ —	0,31 0,33	— ** — **	0,11 0,21	1,22 2,35
3	4,4'-Дигидроксибензофенон	—CO— —SO ₂ —	0,57 1,36	— ** — **	0,20 0,22	1,99 2,06
4	ПАЭК на основе дифенил-оксида и смеси дихлорангидридов тере- (0,7 мол. доли) и изофталевой (0,3 мол. доли) кислот		0,80	— **	0,09	1,05
5	2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)-пропан	—CO— —SO ₂ ***	2,00 0,61	2,14 0,60	0,54 0,38	5,20 3,40
6	9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)-антрон-10	—CO— —SO ₂ —	0,35 1,14	0,37 Нерастворим	0,74 0,16	5,56 1,16
7	9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)-флуорен	—CO— —SO ₂ —	0,26 1,04	0,30 Нерастворим	1,52 0,33	11,92 2,45
8	3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)-фталид	—CO— —SO ₂ —	0,60 0,88	Нерастворим »	1,51 0,19	12,46 1,48
9	Смесь 2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида (1 : 1)	—CO— —SO ₂ —	0,57 0,24	1,18 Нерастворим	0,37 0,09	3,31 0,78
10	То же в соотношении 1 : 3	—CO— —SO ₂ —	1,12 2,67	Нерастворим »	0,11 0,23	0,94 1,87

* Приведенная вязкость определена при 25° для растворов с концентрацией 0,5 г полимера в 100 мл растворителя (для опытов 1—4 в 94%-ной серной кислоте, для опытов 5—10—в хлороформе).

** Полимеры разлагаются в 94%-ной серной кислоте.

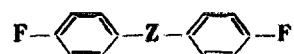
*** 4,4'-Дихлордифенилсульфон.

синтезе в процессе нагревания, удается достигнуть высокого содержания металла (например, ПАЭК на основе 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида, табл. 1, опыт 8), но не удается предотвратить структурирование в набухшем полимере.

Предположение о том, что процессы структурирования ускоряются в набухшем полимере подтверждается тем, что если до начала синтеза не растворять предварительно полимер, хорошо растворимый в диоксане (например, ПАЭК на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана), то часть полимера, не успевшая перейти в раствор в начале реакции, структури-

Таблица 2

Результаты синтеза молибден- и вольфрамсодержащих ароматических простых полиэфиров на основе бисфенолов и дифторпропионовых формулы



Исходный полимер бисфенол	Z	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	Полимер, содержащий $-\text{W}(\text{CO})_3$		Полимер, содержащий $-\text{Mo}(\text{CO})_3$			
			$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	содержание W	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	содержание Mo		
атом/звено	мас.-%	атом/звено	мас.-%	атом/звено	мас.-%			
2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан	—CO— —SO ₂ **	0,95 0,61	1,17 0,60	0,16 0,04	4,30 1,13	1,23 0,50	0,66 0,49	10,80 7,50
9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)антрон-10	—CO—	0,78	1,11	0,12	2,65	1,20	0,59	7,70
9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)флуорен	—CO—	2,46	1,58	0,11	2,66	1,71	0,63	8,50
Смесь 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4'-гидроксифенол)фталлида (1 : 1)	—CO—	1,56	1,72	0,16	4,19	1,69	0,44	6,70

* Приведенная вязкость определена при 25° для растворов с концентрацией 0,5 г полимера в 100 мл хлороформа.

** 4,4-Дихлордифенилсульфон.

Таблица 3

Молекулярные массы исходных и хромсодержащих ПАЭК и ПАЭС

Формула составного звена исходного полимера	$\eta_{\text{пр.}}$ дл/г	$M_w \cdot 10^6$	Хромсодержащий полимер	$\eta_{\text{пр.}}$ дл/г	$M_w \cdot 10^6$ (эксперимент расчет)
$\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$	2,00	3,50	$\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$ $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_{0,54}$	2,14	$\frac{4,15}{4,10}$
$\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$	0,51	0,80	$\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$ $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_{0,2}$	0,28	$\frac{0,90}{0,86}$
$\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$	0,35	1,00	$\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$ $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_{0,74}$	0,37	$\frac{1,20}{1,18}$

руется в набухшем состоянии. Тем самым резко снижается выход растворимого металлсодержащего полимера.

С целью получения растворимого металлсодержащего полимера с фталидными группами были исследованы превращения некоторых сополимеров (табл. 1, опыты 9, 10). В случае сополимера, обеспечивающего формирование гомогенной реакционной системы, удается получить полностью растворимый хромсодержащий ПАЭК.

На основе приведенных данных была выбрана серия ПАЭК и ПАЭС для реакции с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$. Получены полностью растворимые молибден- и вольфрамсодержащие ПАЭК и ПАЭС с содержанием молибдена 6,7–10,8 мас.% и вольфрама 1,13–4,30 мас.% (табл. 2). Следует отметить, что молибден- и вольфрамсодержащие ПАЭК и ПАЭС быстро структурируются при хранении и теряют растворимость, в то время как хромсодержащие полимеры достаточно устойчивы. Кроме того, молярное содержание хрома и молибдена в ПАЭК и ПАЭС выше, чем вольфрама.

Таким образом, в гомогенной реакционной системе процесс получения металлсодержащих простых полизэфиров протекает значительно эффективнее в случае ПАЭК. Это, по-видимому, обусловлено более слабым электроноакцепторным влиянием группы CO по сравнению с более силь-

Таблица 4

Влияние растворителя на результаты синтеза хромсодержащего ПАЭС на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана

(Продолжительность реакции 15 ч, концентрация полимера 1,66%)

Донорный растворитель	Температура реакции, °C	Сг, мас.%	Растворимость
Диоксан	101	3,40	ТГФ, диоксан, диглим, хлороформ, пиридин
	Автоклав 101	0,37	ТГФ, диоксан, диглим, хлороформ, пиридин
	66	0,10	ТГФ, диоксан, диглим, хлороформ, пиридин
Диглим	140	3,14	—*
	100	1,21	—*
ТГФ	Автоклав 100	1,30	ТГФ, диоксан, диглим, хлороформ, пиридин
	66	1,20	ТГФ, диоксан, диглим, хлороформ, пиридин

* Нерастворим в указанных растворителях.

Таблица 5

Катализитическая активность ДМСО в реакции ПАЭК на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана с карбонилом хрома

($T = 101^\circ$, продолжительность реакции 15 ч, 30 мл диоксана, концентрация раствора полимера 1,66%, $\eta_{\text{пп}}$ исходного полимера 2,0 дЛ/г)

ДМСО : ПАЭК, моль/осново-моль	ДМСО, мл	Сг, мас.%	m	$\eta_{\text{пп}}, \text{дЛ/г}$
0,012	0,001	5,20 4,77	0,54 0,50	2,14 2,10
0,12	0,01	5,91	0,61	2,09
0,35	0,03	5,03	0,53	2,11
0,58	0,05	8,09	0,84	2,56
0,83	0,07	9,12	0,95	2,68
1,17	0,10	14,87	1,55	2,83

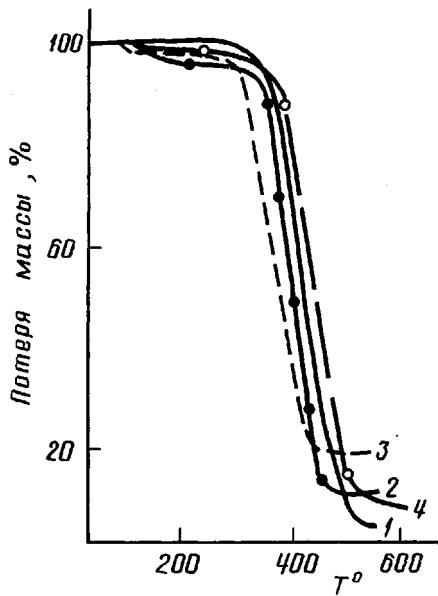
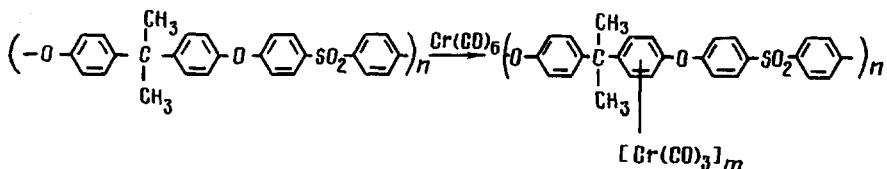


Рис. 3. ТГА поликарбонатов на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана (1) и его хром- (2), молибден- (3) и вольфрамсодержащих (4) производных при $m=0$; 0,54; 0,66 и 0,16 соответственно

ной электроноакцепторной группой SO_3 . Такая тенденция, однако, не проявляется при синтезе в гетерогенной системе (табл. 1, опыты 1–4).

Молекулярные массы полимеров, представленные в табл. 3, увеличиваются пропорционально содержанию металла, причем данные, полученные расчетным и экспериментальным путем, удовлетворительно совпадают. Это является еще одним доказательством строения полученных полимеров и отсутствия интенсивных деструктивных процессов.

Исследование влияния растворителя, используемого в качестве реакционной среды, на результаты синтеза металлоксодержащих полимеров, например,



показало наибольшую эффективность диоксана, при использовании которого удается получить полностью растворимый полимер с наиболее высоким содержанием металла (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что при проведении реакции в автоклаве в среде диоксана и ТГФ полимер с высоким содержанием металла получить не удалось, поэтому наилучшим препартивным способом получения металло-содержащих ПАЭК и ПАЭС является проведение реакции полимера с карбонилом металла в открытой реакционной системе с большим избытком карбонила металла.

При исследовании каталитической активности различных добавок показано, что наибольшей каталитической активностью при введении металлов в полимер обладает ДМСО (табл. 5). Использование больших количеств ДМСО (по сравнению с оптимальным) ускоряет структурирование

ние полимера. ДМАА, ДМФА, пиридин не проявляют явной катализитической активности.

Добавка 0,58 моль (1 осново-моль полимера)	ДМСО	ДМАА	ДМФА	Пиридин	-
Ср. %	8,09	4,30	6,14	5,11	5,20

Добавки этих веществ не приводят к существенному увеличению содержания металла в полимере.

Для получения растворимого металлсодержащего полимера оптимальной продолжительностью реакции является 10–15 ч, поскольку далее происходит резкое нарастание η_{sp} и последующее структурирование полимера.

В отличие от исходных ПАЭК и ПАЭС, для которых начало потери массы наблюдается при температурах выше 400° (рис. 3), металлсодержащие ПАЭК и ПАЭС обнаруживают две стадии потери массы, обусловленной, по-видимому, на первом этапе деструкцией аренметаллтрикарбонильных групп² (при 120–180°), на второй стадии при 350–450° – деструкцией основной цепи.

Синтезированные ПАЭК и ПАЭС, содержащие аренметаллтрикарбонильные фрагменты в полимерной цепи, удается переработать в изделия из раствора (пленки и покрытия) и расплава (монолитные прессованные образцы) с хорошими механическими, оптическими и адгезионными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Козырева Н. М., Кирилин А. И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В. В. М., 1988. 320 с.
2. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2019.
3. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Кононенко Н. Э. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1304.
4. Minoz-Escalona A., Di Filippo G. // Makromol. Chem. 1977. № 3. S. 659.
5. Pittman C. U., Patterson W. J., McManus S. P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 1. P. 39.
6. Rose J. B. // Chem. Ind. 1968. № 15. P. 461.
7. Hay A. S. // Adv. Polym. Sci. 1967. № 4. P. 496.
8. Mullins M. J., Woo E. P. // J. Macromol. Chem. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
9. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. № 8. P. 2375.
10. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салаэкин С. Н., Рафиков С. Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. Т. 35. № 4. С. 282.
11. Archibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
25.09.91

² По данным ИК-спектроскопии, после прогревания при температуре до 200° наблюдалось исчезновение карбонильных полос аренметаллтрикарбонильных фрагментов.

V. M. Agapov, S. N. Salazkin, V. A. Sergeev,
L. I. Komarova, P. V. Petrovskii, G. I. Timofeeva

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF POLYARYLENE ESTERKETONES
AND POLYARYLENE ESTERSULFONES CONTAINING METALS
OF THE VI GROUP

S u m m a r y

Aromatic polyesterketones and polyestersulfones containing arenmetals (Cr, Mo, W) tricarbonyls fragments have been firstly synthesized. The essential effect of the structure, solubility and MM of initial polymer, solvent nature, temperature and duration of the reaction, metal nature on some properties of metal-containing products (solubility, η_{inh} and content of metal tricarbonyl groups) is shown. The methods of preparation of soluble high-molecular polyesterketones and polyestersulfones containing aren-metal (Cr, Mo, W) tricarbonyl fragments in the backbone with the regulated content of a metal in the wide range (0.7-12 weight %, 0.1-1.5 atoms per 1 polymer unit) have been worked out.