

в осадке понижается: положение максимума D смещается от значений $K/(K+X)=0,65$ к 0,40.

Аналогичный описанному выше эффект ионной силы и инкубации просматривается при $pH=5,5$ (рис. 3, в).

Качественная близость эффектов предварительного нагревания раствора коллагена и увеличения ионной силы свидетельствует о сходстве процессов, происходящих в коллагене при действии обоих факторов. Существенно все же отметить, что в случае использования соли на кривых зависимости величины D от доли коллагена в смеси проявляется только один максимум, что указывает на различие в действии названных факторов. Качественные характеристики коллаген-хитозановых нерастворимых ПЭК приведены в таблице.

Результаты проведенных исследований могут служить основой для отработки методов приготовления губчатых материалов, предназначенных для использования в медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорикова Е. Е., Вихорева Г. А., Калюжная Р. И., Зезин А. В., Гальбрах Л. С., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 44.
2. Fukuda H. // Makromol. Chem. 1979. В. 180. № 6. S. 1631.
3. Kikuchi Y., Noda A. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 9. P. 2561.
4. Chavasit V., Kienzle-Sterzer C., Torres J. A. // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 3. P. 223.
5. Гамзазаде А. И., Скляр А. М., Рогожин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1179.
6. Roberts G. A. F., Domszy J. G. // Int. J. Biol. Macromol. 1982. V. 4. № 10. P. 374.
7. Истратов Л. П., Болдарева Л. Н. // Лекарственные средства. Экономика, технология и перспективы получения. Обзор информ. М., 1989. Вып. 4. С. 10.
8. Nishipara T., Doty P. // Nat. Acad. Sci. USA. 1958. V. 44. № 5. P. 411.
9. Беркович Л. А., Тимофеева Г. И., Цюрупа М. П., Даванков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1834.

Научно-производственное объединение
«Биотехнология», Москва

Поступила в редакцию
11.05.91

УДК 541(127+64) : 542.954

© 1992 г. Б. А. Юльчибаев, З. Б. Артыкова, Э. У. Уринов,
Н. Р. Ашурев, Б. Х. Стрелец, В. Г. Куличихин

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С *пара*-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследована поликонденсация ПЭТФ с *n*-ацетоксибензойной кислотой с использованием методов вискозиметрии, ПМР и ГПХ. Выявлено наличие конкурирующих реакций ацидоза и конденсации, определены способы их регулирования. Рассмотрено влияние температуры, природы и концентрации катализатора на ход синтеза. Образование статистического сополимера с высокой ММ способствует повышение температуры синтеза и использование в качестве катализатора ацетата цинка. В исходном сополимере присутствуют две фракции разного состава: обогащенной гибкими фрагментами ПЭТФ и жесткими элементами диад остатков гидроксибензойной кислоты.

Известно, что сополимер на основе ПЭТФ и *n*-гидроксибензойной кислоты (ОБК) при содержании последней >35 мол. % проявляет термотропный мезоморфизм [1]. Особенностью строения макроцепи сополимера яв-

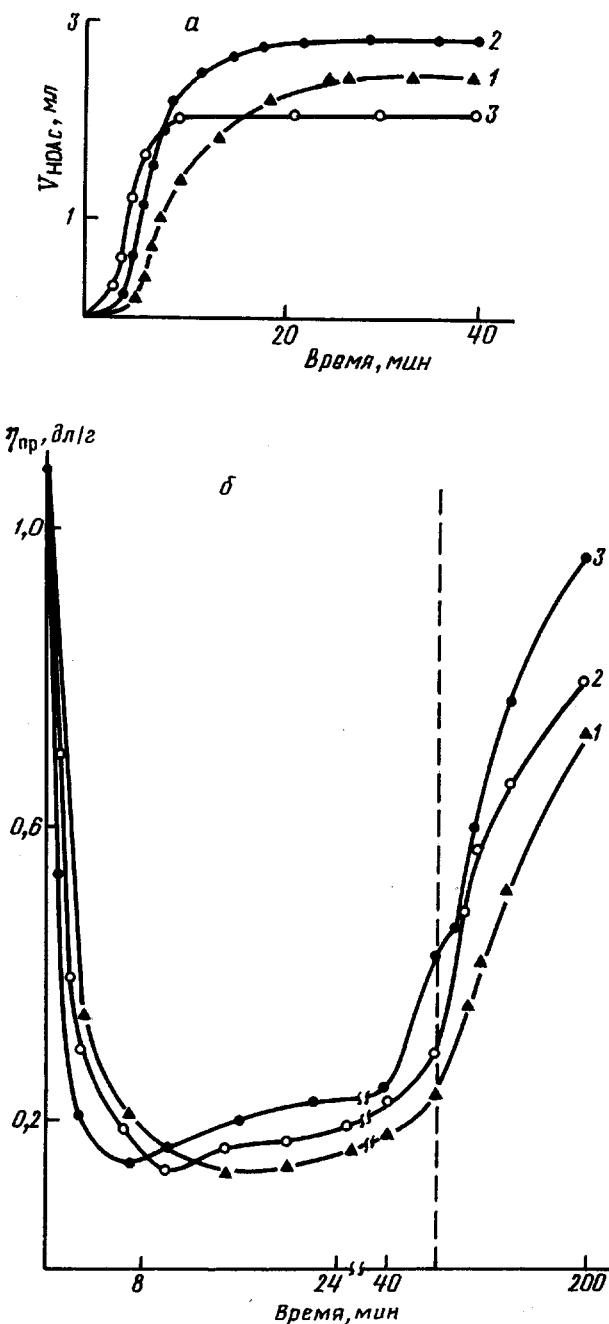


Рис. 1. Зависимость скорости поликонденсации ПЭТФ и АБК, определяемой по выходу уксусной кислоты (а) и по изменению $\eta_{\text{пр}}$ (б) при 265 (1), 275 (2) и 285° (3)

ляется наличие трех фрагментов: остатков ОБК, этилентерефталата и этилентерефталата с включениями ОБК [2, 3]. Известно [4, 5], что ограничивающими факторами в достижении максимальных физико-механических свойств материала являются высокая композиционная неоднородность и широкое ММР сополиэфира. Настоящая работа посвящена исследованию параметров процесса синтеза сополиэфира и их оптимизации.

Поликонденсацию проводили в трехгорлом реакторе объемом 150 мл, помещенном в нагревательный термостат со сплавом Вуда. Температуру поддерживали с точностью $\pm 1,5^\circ$. Реактор продували сухим азотом, выделяющуюся уксусную кислоту конденсировали в мерный цилиндр. Отобранные пробы продукта реакции очищали пересаждением из смеси трихлоруксусной кислоты с хлороформом в ацетон, сушили в вакууме до постоянной массы.

Вискозиметрические исследования проводили при 25° с помощью вискозиметров Оствальда и Уббелоде, в качестве растворителя использовали смесь трифтормуксусной кислоты с хлороформом.

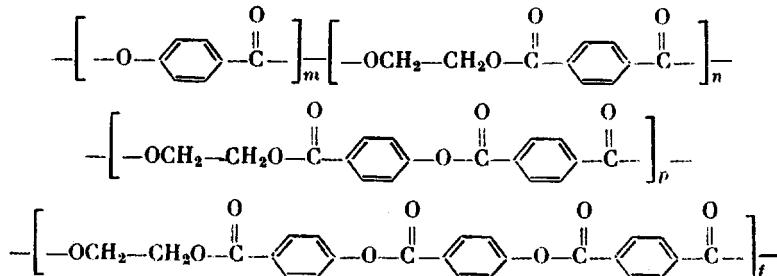
Хроматографические исследования осуществляли на жидкостном хроматографе ХЖ-1304 при 25° с колонками из нержавеющей стали длиной 30 и диаметром 0,4 см. В качестве сорбента использовали гидролизованный сополимер глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом марки Г-40-ОН (ЧСФР) [6]. Детектор — дифференциальный рефрактометр с чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}$ ед. Средний размер частиц сорбента 7–10 мкм, элюент — смесь фенола с хлороформом в соотношении 2 : 1. Исходный сополиэфир разделяли кипячением в хлороформе на растворимую и нерастворимую части. Растворимую часть фракционировали методом дробного растворения в смеси растворителей хлороформ — ацетон, нерастворимую — методом дробного осаждения из раствора трихлоруксусной кислоты с хлороформом, осадителем служила смесь ацетона и спирта.

НМР-спектры регистрировали на спектрометре XL-200 («Varian», США) с рабочей частотой 200 МГц. Использовали импульсную методику регистрации спектров с последующим фурье-преобразованием сигнала свободной индукции (растворитель — трифтормуксусная кислота). Сигналы протонов бензольного цикла, находящиеся в β -положении к карбонильной группе, расположены при 8,26 м.д. Протоны бензольного цикла в β -положении к оксигруппе резонируют при 7,28 м.д., сигналы метиленовых протонов расположены в виде широкого синглета при 4,92 м.д. [7].

Загрузка реагентов во всех синтезах составляла: ПЭТФ — 0,06 моль; *n*-ацетоксибензойная кислота — 0,09 моль; катализатор добавляли в количестве 0,1 % от массы сомономеров. Скорость реакции синтеза сополиэфира определяли с помощью комбинации двух методик: по интенсивности выделения уксусной кислоты и изменению приведенной вязкости во времени.

Использовали промышленный ПЭТФ марки А, НПО «Химволокно» (Могилев), с характеристической вязкостью 0,6; остаточный катализатор — ацетат цинка (0,0065 %) и триацетат сурьмы (0,025 %). *n*-Ацетоксибензойную кислоту получали из ОБК по методике [8].

Синтез сополиэфира включает в себя три последовательно-параллельные реакции: ацидолиз макромолекул ПЭТФ молекулами *n*-ацетоксибензойной кислоты (АБК), конденсацию образовавшихся фрагментов ПЭТФ с включениями остатков АБК и прямую конденсацию АБК [1]. Макромолекула сополиэфира ПЭТФ/60 ОБК может содержать следующий набор фрагментов:



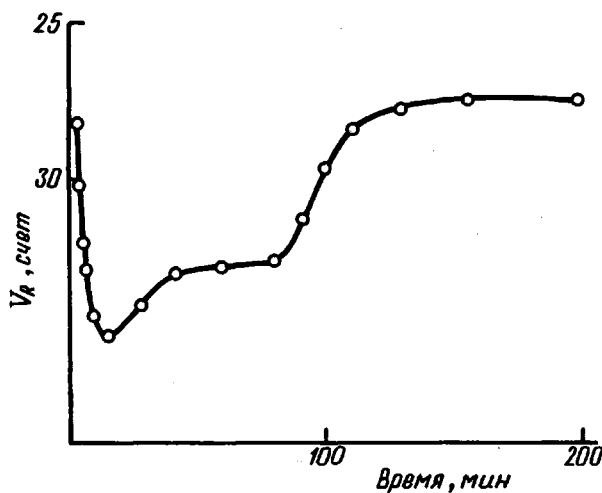


Рис. 2. Зависимость элюентного объема проб от продолжительности поликонденсации ПЭТФ и АБК при 275°

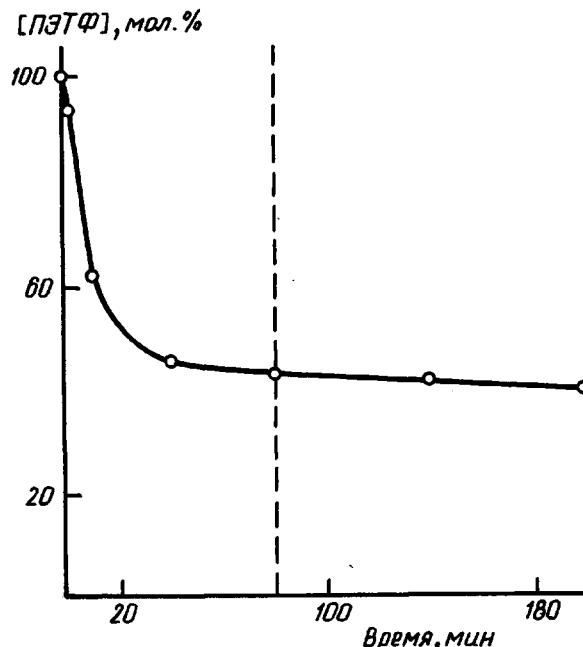


Рис. 3. Изменение состава сополиэфира в процессе синтеза при 275°

Очевидно, что микроструктура цепи, степень ее композиционной неоднородности и ММР в значительной степени определяются эффективностью расщепления ПЭТФ на начальной стадии синтеза. На рис. 1 приведены зависимости скорости процесса поликонденсации от температуры. Как видно, кривые имеют характерную для последовательно-параллельных процессов S-образную форму (рис. 1, а). В начальные 3–4 мин после введения АБК преимущественно протекает реакция ацидолиза, уксусная кислота в этом интервале времени выделяется в незначительных количествах (рис. 1). Затем падение вязкости замедляется, поскольку начинается конденсация образовавшихся фрагментов. Оба процесса – ацидолиз и конденсация конкурируют. Точка перегиба на кривой изменения η_{sp} появля-

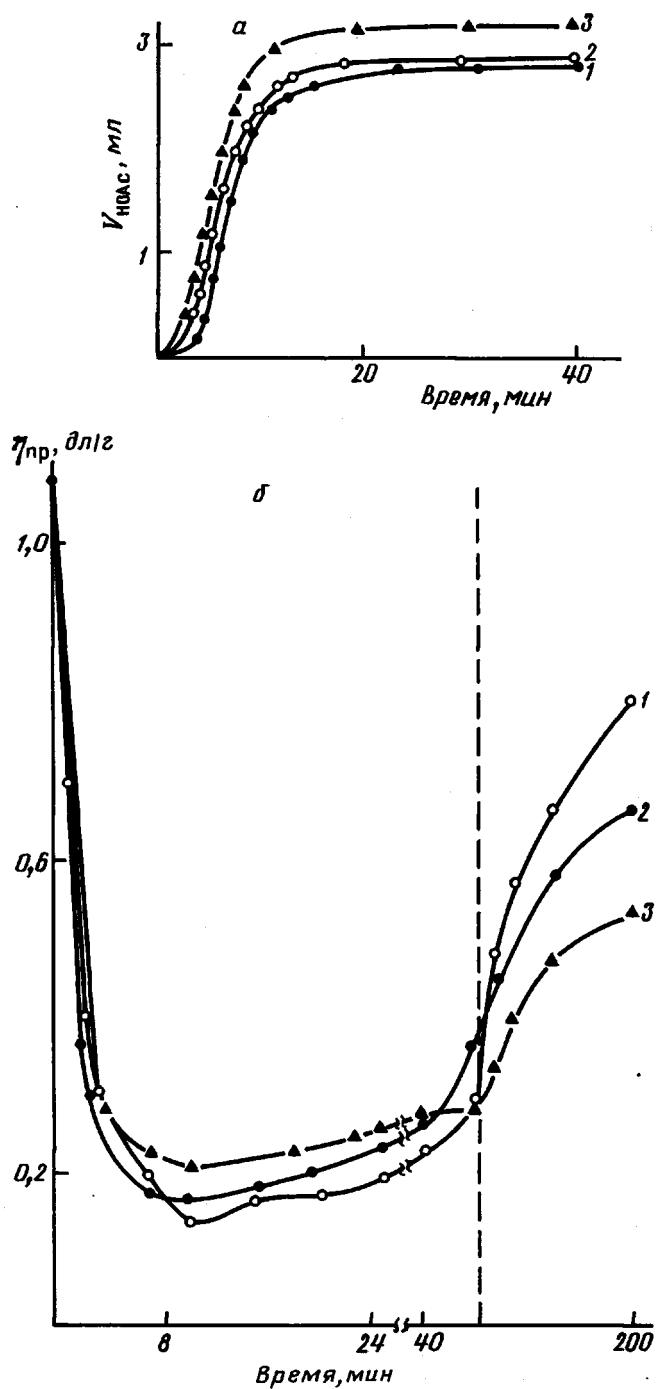


Рис. 4. Зависимость скорости поликонденсации ПЭТФ и АБК, определяемой по выходу уксусной кислоты, (а) и по изменению $\eta_{пр}$ (б) при 275° в присутствии 0,1% Zn(OAc)₂ (1), Cd(OAc)₂ (2) и Co(OAc)₂ (3)

ется раньше при более высокой температуре, поскольку часть молекул АБК успела вступить в реакцию гомополиконденсации, а олигомеры ОБК менее реакционноспособны в реакции ацидолиза. Этим можно объяснить более раннее наступление точки перегиба на кривой вязкости и меньший выход уксусной кислоты при 285°.

Для ацидолиза при 265 и 275° характерно меньшее предельное значение η_{sp} , т. е. ацидолиз идет более глубоко. Это позволяет также «уберечь» молекулы АБК от гомополиконденсации. Поэтому выход уксусной кислоты при указанных температурах заметно выше. При таких условиях следует ожидать образования более однородного полимера. Образование форполимера происходит при атмосферном давлении в течение 80 мин; дальнейшую конденсацию проводили при вакуумировании (область повышения η_{sp} на рис. 1, б).

Изложенное подтверждают данные хроматографических исследований (рис. 2). На кривой можно выделить три участка, характеризующие особенности процесса поликонденсации. В начальный период происходит резкое падение ММ, связанное с ацидолизом ПЭТФ, в последующем наблюдается рост ММ.

Методом НМР-спектроскопии прослежено изменение состава сополиэфира на разных этапах синтеза (рис. 3). В начале реакции на этапе ацидолиза продукт на 95 мол. % состоит из ПЭТФ (фрагменты разной длины с концевыми остатками АБК). Через 10 мин в процессе конденсации доля звеньев ОБК составляет уже 40 мол. %, к моменту образования форполимера — 57 мол. %. При вакуумировании растет в основном ММ, а содержание ОБК доходит до 60 мол. %.

Скорость реакции существенно зависит от природы и концентрации катализатора, который при образовании промежуточного комплекса является кислотой Льюиса. Таким образом, можно предположить, что активация карбонильной группы, определяемая природой металла, будет влиять на глубину ацидолиза. Нельзя забывать, что катализатор в равной мере способен участвовать в реакции гомополиконденсации АБК. Именно этим фактором определяется порядок загрузки реагентов.

Экспериментальные данные по скоростям взаимодействия ПЭТФ с АБК в присутствии 0,1% ацетатов цинка, кадмия и кобальта приведены на рис. 4. Как видно, скорость выделения уксусной кислоты и ее выход повышаются в ряду Zn — Cd — Со. Скорость ацидолиза на начальном отрезке времени для всех типов катализаторов приблизительно равна, но замедление этого процесса в случае ацетатов Cd и Со наступает раньше. Характер влияния природы катализатора становится очевидным при пятикратном повышении его концентрации, что приводит к образованию неоднородной неплавкой кристаллической массы, представляющей собой, по-видимому, блок-сополимер или смесь гомополимеров. Таким образом, глубина ацидолиза ПЭТФ оказывает значительно большее влияние на однородность и ММ продукта, чем его скорость.

Это позволяет объяснить обнаруженное авторами работ [2, 3] наличие двух частей в исходном сополиэфире (А) состава ПЭТФ/60 ОБК растворимой в хлороформе (В) ПЭТФ/44 ОБК и нерастворимой (Е) ПЭТФ/62 ОБК. В настоящей работе было проведено фракционирование по ММ частей В и Е, а также определены значения характеристической вязкости и состав фракций (таблица). Как видно из таблицы, для части Е монотонному изменению ММ соответствует разброс в составах фракций, в части В — с понижением ММ растет доля звеньев ПЭТФ. При сопоставлении полученных данных можно предположить, что в случае глубокого ацидолиза получающийся олигомер с повышенным содержанием ОБК способен к дальнейшей поликонденсации с образованием высокомолекулярного продукта. Рост ММ части В, содержащей длинные

Результаты фракционирования сополиэфира ПЭТФ/60 ОБК и составы полученных фракций

Фракция, №	[η], дл/г	Состав ПЭТФ:ОБК, мол. %
Часть Е		
1	0,90	38:62
2	0,71	33:67
3	0,68	40:60
4	0,65	33:67
5	0,63	36:64
6	0,51	37:63
7	0,40	39:61
Часть В		
1	0,37	49:51
2	0,34	53:47
3	0,30	55:45
4	0,27	63:37

последовательности ПЭТФ, происходит значительно медленнее. Таким образом, значение $[\eta]$ части В тем меньше, чем больше доля звеньев ПЭТФ. Этим объясняется и различие в значениях ММ между частями В и Е.

Полученные данные позволяют выбрать оптимальные условия проведения процесса поликонденсации, т. е. получить более однородный полимер посредством регулирования конкурирующих реакций ацидозиса и конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson W. J., Kuhfuss H. F. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 2043.
2. Quach L., Volksen W., Herbold R., Economy J. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 307.
3. Quach L., Hornbrogen E., Volksen W., Economy J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. № 3. P. 775.
4. Скороходов С. С. // Жидкокристаллические полимеры. М., 1988. С. 168.
5. Кулличихин В. Г., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
6. Tepnikova T. B., Horak D., Svec F., Kolard J., Cousek J., Trushin S. A., Maltzev V. G., Belen'kii B. G. // J. Chromatogr. 1988. V. 435. P. 357.
7. Kuhfuss H. F., Jackson W. J. Pat. 3804805 USA. 1974.
8. Demartino R. N. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 5. P. 1805.

Институт химии и физики полимеров
Академии наук Узбекистана, Ташкент

Поступила в редакцию
21.06.91

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Москва