

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ НА СИНТЕЗ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ IN SITU КОМПОЗИЦИЙ¹

© 2000 г. В. А. Васнев, Л. Х. Нафадзокова, А. И. Тарасов,
С. В. Виноградова, О. Л. Лепендина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.
Принята в печать 12.04.2000 г.

На примере получения полибутилентерефталата впервые показана возможность проведения поликонденсации в присутствии оксидов и сульфидов металлов II–VII групп периодической системы, которые являются не только наполнителями образующегося полимера, но и выступают как катализаторы реакции. На основе изучения кинетических закономерностей модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 определена каталитическая активность исследуемых неорганических соединений. Показано, что композиция на основе полибутилентерефталата и оксидов металлов, полученная в процессе синтеза, обладает более упорядоченным распределением и лучшей адгезией частиц наполнителя к полимерной матрице и, как следствие, улучшенными механическими и термическими свойствами по сравнению с материалом, полученным механическим смешением исходных компонентов в расплаве.

ВВЕДЕНИЕ

Новым направлением в поликонденсации является проведение реакции в присутствии неорганических соединений, которые, с одной стороны, выполняют функцию катализатора реакции, а, с другой, – являются наполнителем образующегося полимера [1, 2].

В настоящей работе на примере синтеза полибутилентерефталата (ПБТ) показана возможность получения наполненного полимера непосредственно в процессе равновесной полиэтерификации, проводимой в присутствии оксидов и сульфидов металлов. Предварительно, при изучении модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 была определена каталитическая активность большого числа оксидов и сульфидов металлов II–VII групп периодической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые оксиды и сульфиды металлов представляли собой дисперсные порошки с неразвитой поверхностью (от $4.1 \text{ м}^2/\text{г}$ для ZnO до $9.2 \text{ м}^2/\text{г}$ для MoS_2) со средневероятностным размером частиц от $2.2 \times 10^{-7} \text{ м}$ для ZnO до $7.0 \times 10^{-7} \text{ м}$ для TiO_2 . Удельную поверхность находили по адсорбции N_2 по методу БЭТ, дисперсность – на приборе “Autosizer” (фирма “Malvern”). Перед испытаниями порошки выдерживали в вакууме при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Содержание металлов в растворах измеряли рентгенофлуоресцентным методом.

Кинетику модельной реакции полипреэтерификации в присутствии различных соединений металлов изучали при 170°C . Каталитическую активность определяли по наблюдаемой константе скорости первого порядка k_1 при двадцатикратном мольном избытке гептанола-1 и содержании неорганического соединения 30 мас. % в расчете на метилбензоат.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32777).

Таблица 1. Константы скорости переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии 30 мас. % соединений металлов при 170°C*

Образец, №	Соединение металла	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$
1	—	0.18 ± 0.02
2	CaO	8.91 ± 0.52
3	PbO	5.38 ± 0.33
4	BaO	4.40 ± 0.21
5	ZnO	3.63 ± 0.20
6	CoO	2.80 ± 0.20
7	MgO	1.96 ± 0.14
8	MoS ₂	1.85 ± 0.11
9	CuO	0.26 ± 0.02
10	Al ₂ O ₃	0.25 ± 0.04
11	CeO ₂	0.20 ± 0.01
12	La ₂ O ₃	0.19 ± 0.01
13	ZnS	0.16 ± 0.01
14	Fe ₂ O ₃	0.13 ± 0.01
15	TiO ₂	0.11 ± 0.008
16	ZrO ₂	0.08 ± 0.004
17	BeO	0.004 ± 0.0002

* Наблюдаемая константа скорости реакции в присутствии 0.1 мол. % ТБТ равна $3.1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Кинетику переэтерификации исследовали на газовом хроматографе "Биохром" с использованием в качестве внутреннего стандарта дифенилоксида по ранее описанной методике [1]. Константу скорости рассчитывали по уравнению необратимой реакции первого порядка [3].

Поликонденсацию в присутствии наполнителя проводили при 220–260°C по методике [1]. Содержание наполнителя в реакционной системе 10 мас. % в расчете на ПБТ. Характеристическую вязкость определяли для раствора ПБТ в трифтормукусной кислоте при 25°C.

Механическую смесь ПБТ и неорганического соединения металла получали смешением их в расплаве полимера при 260°C в токе аргона в течение 5 мин.

Удельную ударную вязкость и испытание на изгиб определяли на приборе "Динстарт". Образцы для испытаний готовили прессованием в специальной пресс-форме при температуре 235°C и давлении 30 МПа. Размеры испытуемого образца составляли 6 × 4 × 15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований каталитической активности оксидов и сульфидов некоторых металлов II–VIII групп периодической системы в условиях модельной реакции приведены в табл. 1. Как видно, наиболее эффективными катализаторами являются оксиды Ca, Pb, Ba, Zn, Co, Mg и сульфид Mo (табл. 1, образцы 2–8). Указанные соединения металлов увеличивают константу скорости переэтерификации более чем на порядок. Так, оксид кальция повышает константу скорости в 50 раз, оксид свинца – в 30 раз, а оксиды бария и цинка в 24 и 20 раз соответственно.

По сравнению с оксидами металлов (образцы 2–7) оксиды меди, алюминия, церия и лантана (образцы 9–12) лишь незначительно ускоряют реакцию, а оксиды железа, титана, циркония и особенно бериллия не только не ускоряют переэтерификацию, но даже замедляют этот процесс (образцы 14–17).

Так как одним из основных факторов, определяющих активность металло содержащего катализатора, является электронная конфигурация атома металла, можно полагать, что каталитическая активность ионов металлов в реакции переэтерификации связана с наличием у них свободных внутренних *d*- и *f*-орбиталей, которые могут способствовать координации атомов с молекулой спирта. Меньшая каталитическая активность оксидов свинца, бария и дисульфида молибдена по сравнению с оксидом кальция может быть обусловлена большей удаленностью свободной орбитали от атомного ядра. Однако оксиды цинка и магния, атомы которых не имеют свободных внутренних орбиталей, также являются каталитически активными. В то же время оксиды редкоземельных и ряда других металлов со свободными внутренними орбиталами практически инертны в изучаемой реакции. Это означает, что наряду с электронным строением металла необходимо учитывать другие факторы, влияющие на каталитическую активность исследованных соединений металлов. Одним из таких факторов может быть, в частности, растворимость в реакционной среде.

Таблица 2. Содержание оксидов и сульфидов металлов в прогретых при 170°C смесях с метилбензоатом или гептанолом-1 и константы скорости переэтерификации с использованием прогретых смесей

Образец, №	Прогреваемая смесь		Содержание металла*, мол. % от реагента	$k'_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$
	соединение металла	исходный реагент			
1	CaO	Метилбензоат	1.60	3.90	8.91
2	CaO	Гептанол-1	<0.001	0.19	—
3	BaO	Метилбензоат	0.73	1.13	4.40
4	BaO	Гептанол-1	0.013	0.18	—
5	MgO	Метилбензоат	—	1.70	1.96
6	ZnO	»	2.2	3.1	3.63
7	ZnO	Гептанол-1	<0.001	0.14	—
8	PbO	Метилбензоат	0.36	—	5.38
9	MoS ₂	»	0.037	—	1.85

Примечание. k'_1 – константа скорости реакции с использованием метилбензоата и гептанола-1, предварительно прогретых с соединениями металлов; k_1 – константа скорости реакции в присутствии 30% соединения металла (табл. 1).

* Содержание металлов в прогретых смесях метилбензоата с соединениями 9–17 (табл. 1) не превышает 0.001 мол. % от метилбензоата.

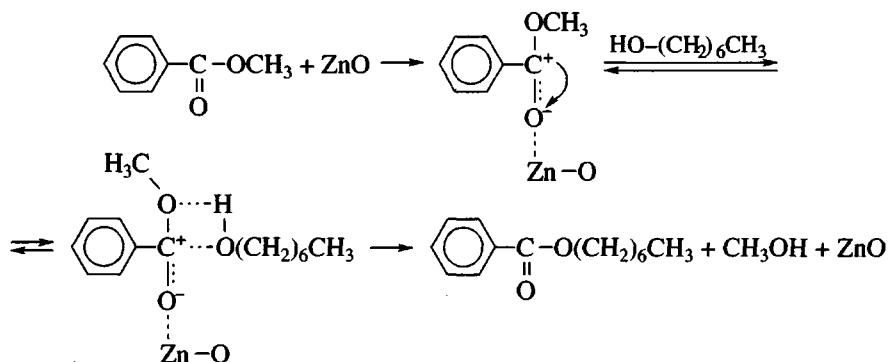
Для оценки влияния растворимости соединения металла на его катализитическую активность в реакции переэтерификации были исследованы смеси ряда оксидов металлов с гептанолом-1 и метилбензоатом. С этой целью оксиды прогревали с метилбензоатом или с гептанолом-1 в тех же температурных и временных условиях и соотношениях реагентов, что и в кинетических исследованиях. После прогревания жидкость отфильтровывали от нерастворившегося оксида и в фильтрате определяли содержание металла рентгенофлуоресцентным методом. Метилбензоат и гептанол-1 после прогревания над оксидом в дальнейшем использовали в кинетических исследованиях, смешивая фильтраты соответственно с непрогретым гептанолом-1 или метилбензоатом без специально добавленных соединений металлов. Полученные в результате исследований данные по содержанию металлов в прогретых смесях и константам скорости реакции переэтерификации представлены в табл. 2. Видно, что в условиях реакции при 170°C в метилбензоате растворяются в той или иной степени только высокоактивные оксиды, а в гептаноле-1

все исследованные соединения металлов практически не растворялись. Небольшие следовые количества металлов в гептаноле-1 практически не влияют на скорость реакции (табл. 2, образцы 2, 4, 7), тогда как количество растворенных в метилбензоате оксидов Ca, Ba, Mg, Zn, Pb и MoS₂ достаточно велико, чтобы влиять на скорость реакции (табл. 2, образцы 3, 5, 6, 8, 9).

Для установления строения растворимой части оксидов в метилбензоате был использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры, снятые после прогревания оксида цинка в метилбензоате при 170°C в течение 1.5 ч, обнаружили наличие в растворе нескольких соединений, в том числе дibenzoата цинка. Проведение кинетических исследований в присутствии синтезированного бензоата цинка показало, что это соединение, взятое в количестве 2.2 мол. % от метилбензоата, оказывает определенное влияние на кинетику переэтерификации ($k_1 = 0.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Однако полученная величина константы скорости реакции в присутствии ZnO свидетельствует о том, что наблюдаемый кинетический эффект ($k'_1 = 3.1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_1 =$

$= 3.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, табл. 2) не связан только с образованием дибензоата цинка, а является следствием протекания ряда каталитических потоков как гомогенного, так и гетерогенного катализа.

По-видимому, катализ реакции метилбензоата с гептанолом-1 в присутствии растворимых оксидов металлов протекает по механизму, близкому к кислотному катализу [4, 5]



Если реакция переэтерификации протекает по предполагаемому механизму, то катализическая активность будет связана с устойчивостью координационных связей катиона металла с атомом кислорода карбонильной группы. Прочность координационной связи, вероятно, будет определяться электроноакцепторным свойством катиона металла. В то же время проведенные кинетические исследования оксидов металлов, используемых в качестве наполнителей в реакции переэтерификации, не полностью коррелируются с электроноакцепторной способностью катионов этих металлов [6]. Так, наименьшей и близкой электроноакцепторной способностью обладают оксиды Ca и Co [6], однако их катализическая активность достаточно

высока и отличается друг от друга (табл. 1, образцы 2, 6). Возможно, большую роль в данном процессе играет соотношение между вкладом, вносимым в общий процесс гомогенным и гетерогенным катализитическими потоками.

Оксиды, проявляющие низкую катализическую активность, имеют одно общее свойство, а именно, полное отсутствие какой-либо растворимости в метилбензоате. Так, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание металлов в прогретых растворах метилбензоата и гептана-1 лежит на границе чувствительности метода и не превышает 0.001 мол. %.

Значительное понижение скорости реакции переэтерификации в присутствии оксида циркония, и особенно оксида бериллия, вероятно, связано с высокой адсорбционной способностью этих оксидов по отношению к кислородсодержащим соединениям, вызванной наличием на поверхности этих оксидов остаточных групп OH, способных к образованию водородных связей [7]. Протонодонорная способность групп OH на поверхности оксидов металлов и прочность водородных связей с адсорбированными молекулами изменяется в следующем ряду: BeO > TiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ > ZnO > MgO > CaO [7]. Сопоставляя данную последовательность с величинами найденных констант скоростей (табл. 1), можно сделать вывод, что одной из причин низких скоростей реакции в присутствии BeO, ZrO₂ и TiO₂ может являться понижение истинной концентрации реагирующих веществ в растворе за счет их сорбции на поверхности оксида.

Таблица 3. Характеристическая вязкость ПБТ, полученного без ТБТ в присутствии 10 мас. % неорганических соединений*

Образец, №	Неорганическое соединение	[η], дл/г
1	CaO	0.68
2	PbO	0.33
3	BaO	0.22
4	ZnO	0.58
5	CoO	0.15
6	MgO	0.29
7	MoS ₂	0.12

* В аналогичных условиях без наполнителя в присутствии ТБТ получен ПБТ с $[\eta] = 0.68 \text{ дл/г}$.

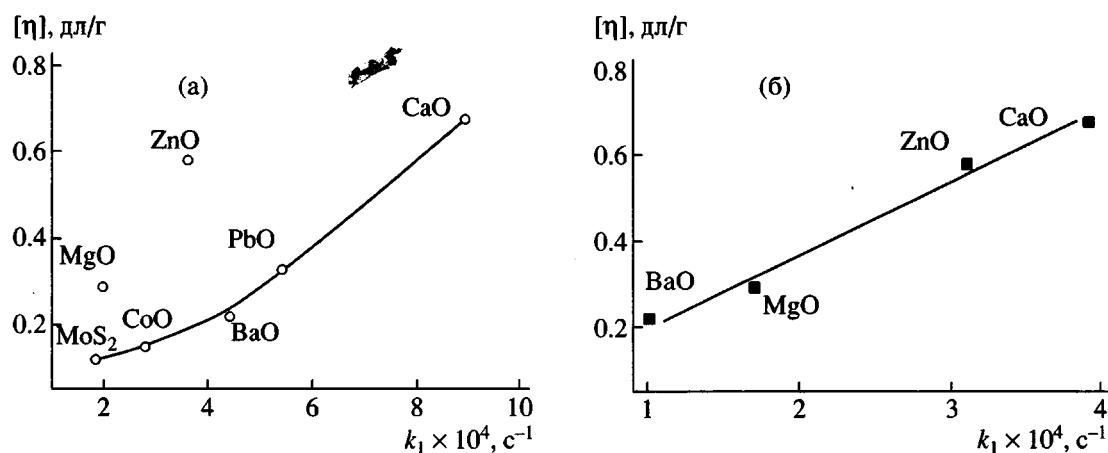


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ПБТ от наблюдаемой константы скорости первого порядка модельной реакции в присутствии наполнителей. а – наблюдаемые константы скорости реакции в присутствии 30 мас. % оксидов; б – наблюдаемые константы скорости реакции для гомогенных систем.

Таким образом, проведенные исследования влияния неорганических соединений металлов, использованных в качестве наполнителей, на кинетические закономерности реакции переэтерификации позволили выделить наиболее активные соединения металлов, в основном относящиеся к II группе периодической системы. Активность этих оксидов, взятых в количестве 30 мас. %, в большинстве случаев превышает активность тетрабутоксититана (ТБТ) – одного из наиболее эффективных катализаторов изучаемой реакции (табл. 1).

В дальнейших исследованиях по выявлению влияния соединений металлов на структуру и свойства наполненного ПБТ, полученного в процессе полипереэтерификации, были использованы катализически активные оксиды. Следует подчеркнуть, что синтез полимера в присутствии наполнителя проводили без использования традиционных катализаторов, например ТБТ. Полученные результаты приведены в табл. 3. Из данных таблицы следует, что проведение процесса полипереэтерификации в присутствии 10 мас. % оксидов кальция и цинка позволило получить достаточно высокие значения характеристических вязостей, которые близки характеристикам вязостей ПБТ, получаемого в присутствии ТБТ. Сопоставление вязостных характеристик ПБТ с величинами катализической активности оксидов металлов показало, что между ними, как правило, имеется симбатная зависимость (рис. 1а).

Из общей картины выпадают оксиды Mg и Zn, в присутствии которых образуется ПБТ с более высокими значениями $[\eta]$. Однако, если рассматривать соотношение между вязкостью и наблюдаемыми константами скорости, полученными

при кинетическом исследовании гомогенных систем, то получается удовлетворительная линейная корреляция между этими параметрами (рис. 1б).

Таким образом, в случае использования в качестве наполнителя соединений, способных растворяться в реакционной системе, можно получить более высокомолекулярные полимеры. Од-

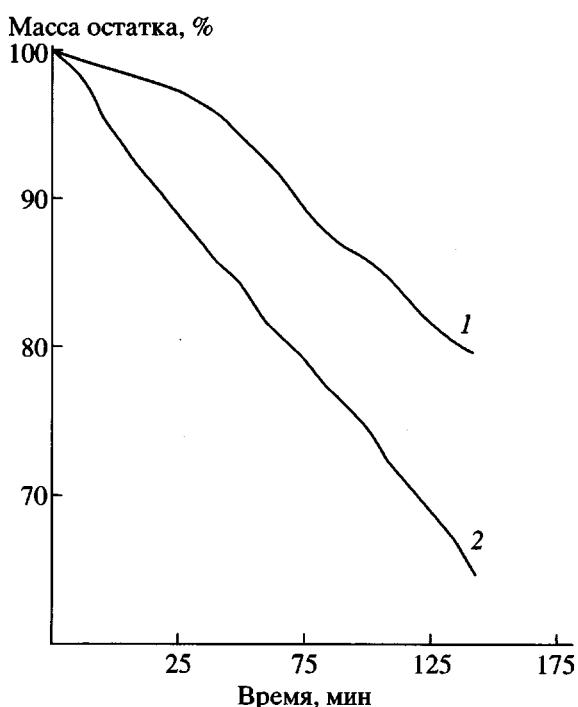


Рис. 2. Кривые изотермического термогравиметрического анализа на воздухе при 300°C композиции на основе ПБТ и ZnO, полученной в процессе синтеза (1) и механическим смешением в расплаве (2).

Таблица 4. Свойства ПБТ, наполненного оксидом цинка

Способ наполнения	[η], дЛ/г	Предел прочности при изгибе, МПа	Удельная ударная вязкость, кгсм/см ²
Механическое смещение	0.58	6.5	0.8
В процессе синтеза	0.58	41.0	2.0

на из причин этого может быть связана с тем, что по мере протекания поликонденсации нарастает вязкость системы и реакция переходит из кинетической в диффузионную область, где преобладающим фактором становится не активность катализатора, а подвижность его активных центров.

Полученные в процессе синтеза композиции ПБТ с оксидами металлов были сопоставлены по структуре и свойствам с композициями, полученными традиционным способом – смещением расплава ПБТ с наполнителем (“механическая смесь”). Можно было предположить, что способ получения полимеров окажет заметное влияние на свойства наполненных систем.

Результаты изотермического ТГА композиции ПБТ с ZnO (рис. 2) свидетельствуют о заметном улучшении термических характеристик последней в сравнении с композицией, полученной смещением в расплаве.

Как видно из табл. 4, наполнение ПБТ ZnO в процессе синтеза приводит к улучшению механических свойств: предел прочности при изгибе воз-

растает в 3.8 раза, ударная вязкость – в 2.4 раза по сравнению с механической смесью.

Получение более термостойких композиций в процессе синтеза, а также улучшение физико-механических показателей может быть связано как с лучшим распределением частиц наполнителя в полимерной фазе, так и с более упорядоченным переходным слоем (без резких границ) между ПБТ и наполнителем. Это подтверждается данными электронно-микроскопического исследования рельефа поверхности скола образцов.

Одновременно методом ЭСХА была исследована поверхность композиции на основе ПБТ и ZnO, полученной в процессе синтеза, и механическим смещением в расплаве. Для исследованных композиций измеряли относительную интенсивность линий O1s и на их основе определяли количественный состав поверхности наполненного ZnO образца (табл. 5). Как видно из таблицы, относительное содержание кислорода в образце, полученном в процессе синтеза (область пика приходится на 532.7 эВ с интенсивностью 3.00), оказалось выше по сравнению с образцом, полученным механическим смещением в расплаве (область пика 532.45 эВ с интенсивностью 2.32). Кроме того, на поверхности образца, полученного механическим смещением, отсутствует полностью Zn, тогда как на поверхности композиции, сформированной в процессе синтеза, массовая концентрация цинка составляет 0.3%. Основную причину завышенного содержания кислорода и наличие цинка на поверхности композиции, полученной в процессе синтеза, по-видимому, можно связать с образованием координационных связей между оксидом цинка и макромолекулами ПБТ, происходящим уже на началь-

Таблица 5. Результаты ЭСХА для композиции ПБТ и ZnO, полученной в процессе синтеза и механическим смещением в расплаве

Элемент	Энергия связи, эВ	Интенсивность	Содержание элемента	
			атомные %	массовые %
Механическое смещение в расплаве				
C1s	285.05	2.13	78.7	73.8
O1s	532.45	2.32	19.8	24.8
Композиция, полученная в процессе синтеза				
C1s	285.10	2.43	73.8	67.8
O1s	532.70	3.00	26.1	31.9
Zn2p ⁺	1022.70	2.68	0.1	0.3

ной стадии реакции, т.е. рост цепи происходит на поверхности ZnO, что является одной из причин улучшения свойств композиции.

Таким образом, показана возможность проведения поликонденсации в присутствии неорганических соединений, которые не только являются наполнителями образующегося полимера, но и выполняют функцию катализатора реакции. Найдено, что свойства композиций, полученных в процессе синтеза, превосходят свойства композиций, изготовленных традиционным способом.

Выражаем благодарность И.О. Волкову (ИНЭОС РАН) за проведение анализа образцов методом ЭСХА и Е.С. Оболонской (ИСПМ РАН) за получение микрофотографий образцов наполненных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васнев В.А., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Лепендин О.Л., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С.1733.
2. Васнев В.А., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 565.
3. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. М.: МГУ, 1971.
4. Бендер М. Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М.: Мир, 1964.
5. Барштейн Р.С., Сорокина И.А. Каталитическая поликонденсация. М.: Химия, 1988.
6. Третьяков И.Е., Филимонов В.Н. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 3. С. 803.
7. Третьяков И.Е., Филимонов В.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 815.

Effect of Inorganic Metal Compounds on Synthesis of Poly(butylene terephthalate) and Properties of the Compositions Formed in situ

V. A. Vasnev, L. Kh. Nafadzokova, A. I. Tarasov, S. V. Vinogradova, and O. L. Lependina

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—Using synthesis of poly(butylene terephthalate) as an example, it was first shown that polycondensation can be performed in the presence of oxides and sulfides of II–VII Group metals that function not only as the fillers of the resulting polymers but also act as the reaction catalysts. Based on kinetic laws determined for the model reaction of methyl benzoate transesterification by 1-heptanol, the catalytic activity of inorganic compounds under examination was estimated. It was demonstrated that the compositions based on poly(butylene terephthalate) and metal oxides prepared in the course of synthesis have a more ordered distribution and a better adhesion of filler particles to a polymer matrix and, as a result, better mechanical and thermal properties compared to the composition prepared by the mechanical mixing of the same components in the melt.