

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКУЮ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ¹

© 2001 г. В. В. Истратов, В. А. Васнеев, А. И. Тарасов, О. С. Копысова

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

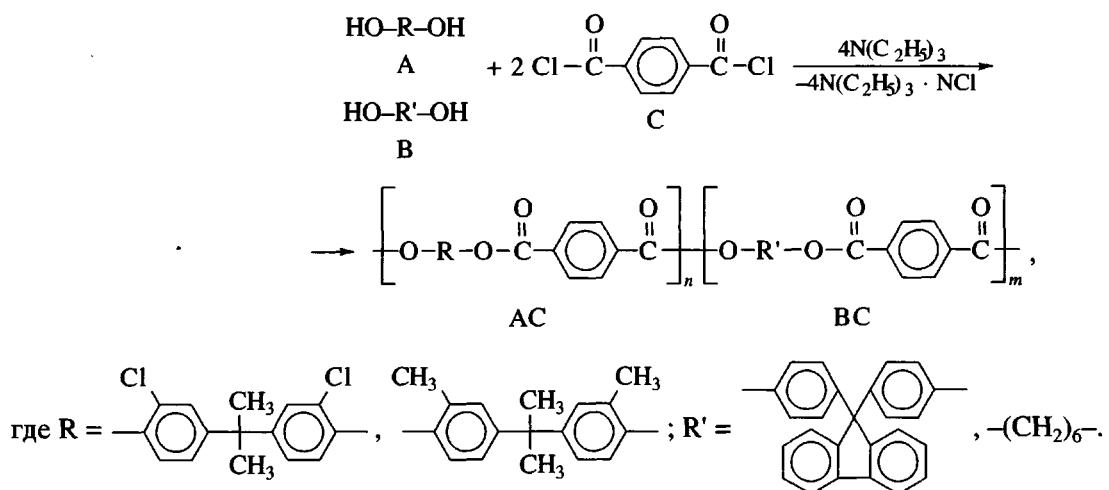
Поступила в редакцию 30.05.2000 г.
Принята в печать 21.06.2000 г.

Исследованы закономерности акцепторно-катализитической сополиэтерификации дихлорангидрида терефталевой кислоты с диолами в присутствии пористых полимерных матриц на основе сверхшпнного ПС. Микроструктура образующихся сополимеров зависит от размера пор, сорбционно-десорбционных свойств матриц, различия в активности диолов и ван-дер-ваальсовых объемах их молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез полимеров с участием гетерогенных матриц – одно из перспективных направлений исследований, целью которых является создание наполненных полимерных материалов с заданным комплексом свойств [1–3]. Матрицы влияют на микроструктуру сополимеров, изменяя реакционную способность мономеров в результате образования комплексов с мономерами, либо селективно сорбируя их на своей поверхности [4, 5]. Задача настоящей работы – исследование влияния

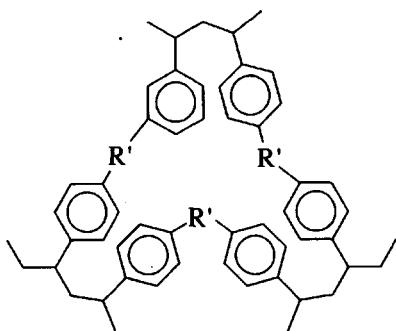
пористости матриц на микроструктуру сополимеров, получаемых акцепторно-катализитической сополимеризацией. В качестве сомономеров были использованы различные бисфенолы: *бис*-(4-гидрокси-3-хлорфенил)-2,2-пропан (**ДХД**), *бис*-(4-гидрокси-3-метилфенил)-2,2-пропан (**ДМД**), *бис*-(4-гидроксифенил)флуорен (**ФФ**) и гексаметиленгликоль (**ГМГ**), а в качестве интермономера – дихлорангидрид терефталевой кислоты. Поликонденсация протекала по схеме



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

E-mail: slav@ineos.ac.ru (Истратов Владислав Викторович).

В качестве матриц использовали сверхшитые ПС-сорбенты, имеющие развитую внутреннюю поверхность гранул и отличающиеся как размером пор, так и строением сшивавшего соединения.



Здесь $R' = \text{CH}_2$ (матрицы ПС 10, ПС 850); $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (матрица ПС 75).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сверхшитого ПС были получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН. Матрицу ПС 10 синтезировали сшиванием ПС дихлордиметиловым эфиром в дихлорэтане (конверсия 100%, размер пор $\sim 10-15 \text{ \AA}$, $S_{\text{уд}} = 507 \text{ м}^2/\text{г}$). Сшивавшим агентом при получении матрицы ПС 75 служил ксилиленди-хлорид; реакция проводилась в дихлорэтане (конверсия 43%, размер пор $\sim 75-85 \text{ \AA}$, $S_{\text{уд}} = 520 \text{ м}^2/\text{г}$). Матрицу ПС 850 получали сшиванием ПС дихлордиметиловым эфиром в циклогексане (конверсия 100%, размер пор $\sim 850-950 \text{ \AA}$, $S_{\text{уд}} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$). Размер частиц матриц составлял 0.05–0.3 мм. Перед проведением синтеза полимеров образцы используемых матриц прогревали при 333 К в вакууме в течение 24 ч. Мономеры, триэтиламин и растворитель (бензол) очищали по известным методикам, и их физические константы соответствовали литературным данным.

Синтез сополимеров проводили прибавлением бензольного раствора интермономера в течение 30 мин к дисперсии полимерной матрицы в бензольном растворе сомономеров (0.2 моль/л) и триэтиламина при 313 К и перемешивании по методике [4]. В условиях различной активности сомономеров постепенное введение интермономера приводит к образованию блок-сополимера [6]. Массовое содержание матриц в реакционном объеме составляло от 20 до 62 % от общей массы сополимера и матрицы. Изменение в микроструктуре сополимеров оценивали по величине коэффициента микрогетерогенности K_m , рассчитываемого по данным ПМР-спектров [4]. K_m характеризует степень упорядоченности

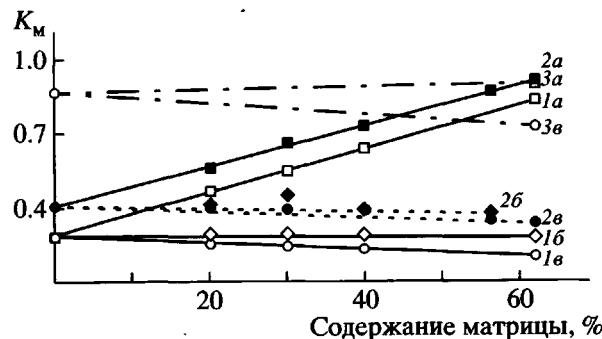


Рис. 1. Микроструктура сополитефталатов ДХД и ГМГ, синтезированных в присутствии полимерных матриц ПС 10 (1), ПС 75 (2), ПС 850 (3) и выделенных из реакционного раствора (бензол, 313 К). 1 – сополитефталат ДХД и ГМГ, 2 – сополитефталат ДМД и ГМГ, 3 – сополитефталат ДХД и ФФ.

ти строения сополимеров и является суммой вероятностей расположения разнотипных звеньев в сополимере [7]. При $K_m = 1.0$ распределение звеньев в цепи макромолекулы статистическое. Если значение K_m находится в интервале 0–1, то сополимер имеет блочное строение, размер блоков увеличивается при уменьшении величины K_m . Различие в величинах K_m при повторных синтезах не превышало 5%.

Сорбционные эффекты на полимерных матрицах изучали при 313 К по следующей методике: к раствору мономеров (0.2 моль/л) в 24 мл дейтериобензола при перемешивании добавляли 2 г полимерной матрицы. Содержание мономеров в растворе определяли методом ПМР-спектроскопии. После достижения сорбционного равновесия матрицу отфильтровывали от раствора сомономеров, прибавляли к ней 24 мл свежего растворителя и определяли количество экстрагированных сомономеров через 0.5, 1, 2, 5, 10 и 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении акцепторно-катализитической сополиэтерификации дихлорангидрида терефталевой кислоты с ДХД и ГМГ в отсутствие матриц был получен сополимер блочного строения с $K_m = 0.29$. При проведении сополиконденсации в присутствии полимерных матриц, взятых в количестве 20, 30, 40 и 62%, было установлено, что их влияние на микроструктуру сополимеров весьма различно. Из рис. 1 видно, что при проведении синтеза в присутствии матрицы ПС 10 в сополиэфире, выделенном из реакционного раствора, увеличивается доля статистических структур (K_m возрастает с 0.29 до 0.82), тогда как использо-

Таблица 1. Сорбционные свойства полимерных матриц (бензол, 313 К)

Матрица	Степень набухания в бензole, растворитель, г матрица, г	Равновесная адсорбция сомономеров из раствора в бензоле*, сомономер, г (моль) матрица, г	
		ГМГ	ДХД
ПС 10	2.51	0.191(0.00168)	0.447(0.00157)
ПС 75	2.59	0.156(0.00137)	0.351(0.00123)
ПС 850	1.96	0.188(0.00165)	0.462(0.00162)

* Исходное количество сорбируемого сомономера 0.0048 моля.

вание матриц ПС 75 и ПС 850 не только не приводит к увеличению параметра K_m образующегося сополимера, но способствует его уменьшению. Так, введение матрицы ПС 850 в количестве 62% вызывает увеличение длины блоков сополимеров (например \bar{n}_{AC} с 7.1 до 10.5), и соответственно уменьшение коэффициента микрогетерогенности сополимеров с 0.29 до 0.20.

Поскольку одной из возможных причин изменения микроструктуры сополимеров мог быть кинетический матричный эффект, нами была исследована кинетика модельной реакции акцепторно-кatalитической этерификации фенола и *n*-бутанола хлорангидридом 4-метилбензойной кислоты, проводимая в присутствии матрицы ПС 10. Из полученных результатов следует, что матрица ПС 10 практически не влияет на кинетические параметры реакции. Так, наблюдаемая константа скорости реакции составляла в отсутствие матрицы $5.08 \times 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль с}$ в реакции с фенолом и $1.72 \times 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль с}$ – в реакции с бутанолом. В присутствии матриц наблюдаемая константа скорости реакции составляла $5.05 \times 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль с}$ в реакции с фенолом и $1.70 \times 10^{-2} \text{ дм}^3/\text{моль с}$ – в реакции с бутанолом. Эти результаты показывают, что лишь сорбционные процессы на поверхности пористой матрицы могут приводить к изменению микроструктуры сополимеров.

Сорбционные исследования показали, что использованные матрицы способны к значительному набуханию и сорбируют сомономеры в заметном количестве (табл. 1). Так, 1 г матрицы сорбирует около 0.5–0.6 г (около 40–60 мол. %) смеси сомономеров из раствора. Поскольку одновременно с медленным добавлением раствора дихлор-

ангидрида происходит постепенная десорбция диолов из матриц, можно было полагать, что такой способ введения сомономеров в реакционный раствор влияет на микроструктуру образующихся сополимеров.

С целью проверки данного предположения проводили синтез сополимеров в условиях, моделирующих постепенную десорбцию сомономеров из матрицы. Так как для сильно набухающей матрицы ПС 10 величина сорбции диолов составляла 50%, первоначально в реакционный объем загружали 50% раствора диолов и триэтиламина. Оставшуюся часть раствора диолов и триэтиламина и раствор дихлорангидрида вводили в реакционный объем постепенно, в течение 30 мин. В результате такого проведения сополиконденсации был получен сополимер с $K_m = 0.80$, хорошо совпадающим с $K_m = 0.82$ сополимера, полученного в присутствии матрицы ПС 10. Это свидетельствует о влиянии постепенной десорбции сомономеров из матрицы на строение сополимеров.

Можно предположить, что в ходе поликонденсации в присутствии полимерных матриц сополимеры образуются как в растворе, так и на поверхности матрицы. При этом количество сополимеров, остающихся на матрице, составляет около 2% от общего количества сополимера для матрицы ПС 10, около 5% – для матрицы ПС 75 и около 20% – для матрицы ПС 850. Микроструктура сополимеров, выделенных из раствора и экстрагированных из матриц, в ряде случаев была различна. Так, в случае матрицы ПС 10 было обнаружено некоторое увеличение K_m сополимера, остающегося в матрице (табл. 2).

При исследовании процесса десорбции сомономеров из матриц было найдено, что скорость и селективность десорбции смеси диолов у изучаемых матриц различна. При этом скорость десорбции из матрицы ПС 75, как правило, меньше, чем из матриц ПС 10 и ПС 850 (рис. 2). Было найдено, что десорбция ГМГ из матрицы ПС 10 проходит быстрее, чем десорбция ДХД, в результате чего реакционный раствор обогащается малоактивным алифатическим компонентом. В случае матриц ПС 75 и ПС 850 происходит более быстрая десорбция ДХД, у которого активность выше, чем у ГМГ, что способствует образованию блок-сополимеров.

Для объяснения полученных данных были составлены ван-дер-ваальсовы объемы молекул сомономеров. Анализ геометрии сомономеров показывает, что если молекулы ГМГ являются гибкими, способными принимать различные, в том числе и линейные конформации, и их ван-

Таблица 2. Микроструктура сополимеров, полученных в присутствии различных полимерных матриц (бензол, 313 К, содержание матриц 62%)

Сомономеры	Матрица	K_m сополимера		Длины блоков $n_{ac} : n_{bc}$	
		на матрице	в растворе	на матрице	в растворе
ДХД-ГМГ	Нет	—	0.29	—	7.1 : 6.5
	ПС 10	0.89	0.82	2.4 : 2.1	2.6 : 2.2
	ПС 75	0.25	0.27	8.8 : 7.4	8.4 : 6.9
	ПС 850	—	0.20	—	10.5 : 9.5
ДМД-ГМГ	Нет	—	0.41	—	5.2 : 4.7
	ПС 10	0.92	0.90	2.2 : 2.2	2.4 : 2.1
	ПС 75*	0.32	0.36	6.5 : 5.9	5.6 : 4.9
	ПС 850	0.26	0.34	10.0 : 6.9	7.2 : 5.1
ФФ-ДХД	Нет	—	0.86	—	2.1 : 2.6
	ПС 10	0.89	0.89	2.2 : 2.3	1.8 : 3.0
	ПС 850	0.72	0.84	2.3 : 3.6	1.9 : 3.1

* Сополимер получен в присутствии 56% полимерной матрицы.

дер-ваальсов объем составляет 129 \AA^3 , то молекулы ДХД не способны к значительной деформации, а их объем равен 255 \AA^3 , что значительно больше объема молекул ГМГ. Так как линейные размеры молекул ДХД приближаются к размеру пор матрицы ПС 10, они не способны глубоко проникать в матрицу, а проникшие в поры матрицы молекулы ДХД в силу пространственных затруднений покидают ее при десорбции медленнее, чем молекулы ГМГ (рис. 2а). Следует иметь в виду, что на поверхности матрицы ПС 10 сорбируется основная доля сомономеров, о чем свидетельствует небольшое количество (2%) экстрагированного из матрицы сополимера. Поскольку основная доля сомономеров адсорбируется на поверхности матриц, именно их постепенная десорбция оказывает преобладающее влияние на микроструктуру сополимеров: уменьшает их степень блочности и увеличивает K_m .

В матрице ПС 75 размер пор составляет 75–85 Å, что позволяет молекулам сомономеров при адсорбции проникать в матрицу. Поскольку объем молекул ГМГ меньше, чем ДХД, молекулы ГМГ проникают на большую глубину, и им требуется большее время для десорбции. В результате при десорбции из пор матрицы смесь сомономеров обогащается ароматическим компонентом (рис. 2б). Сравнительно большой размер пор матрицы, превосходящий линейные размеры молекул сомономеров, дает возможность молекулам

интермономера реагировать с сомономерами как вблизи от поверхности, так и в порах матрицы. В результате количество выделенного из матрицы ПС 75 сополимера (5%) больше, чем выделен-

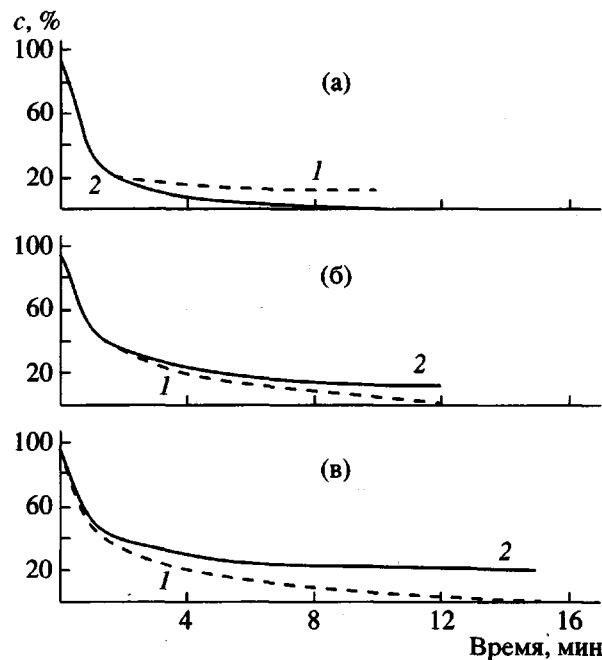


Рис. 2. Кинетика десорбции сомономеров из пористых полимерных матриц. а – ПС 10, б – ПС 75, в – ПС 850. 1 – ДХД, 2 – ГМГ. с – количество сорбированного мономера.

ного из матрицы ПС 10. Таким образом, на микроструктуру сополимеров, образующихся в растворе, влияют два противоположно направленных эффекта. С одной стороны, постепенная десорбция сомономеров с поверхности, приводящая к увеличению доли статистических структур в сополимерах; с другой стороны, более быстрая десорбция бисфенола из пор матрицы, способствующая увеличению степени блочности сополимера. В результате доля блочных структур в сополимере сохраняется практически на том же уровне, что и у сополимера, полученного без матрицы (рис. 1, табл. 2).

Размер пор в матрице ПС 850 значительно превышает размер молекул сомономеров, вследствие чего десорбция сомономеров из пор этой матрицы происходит быстрее, чем из матрицы ПС 75, и, кроме того, смесь сомономеров оказывается обогащенной ароматическим компонентом. Поскольку молекулы интермономера проникают в матрицу ПС 850 глубже, чем в матрицу ПС 75, сополимер в матрице образуется в больших, чем в случае матрицы ПС 75, количествах (20%). Так как из этой матрицы также возможна постепенная десорбция сомономеров с поверхности и селективная десорбция сомономеров из пор, на структуру образующегося в растворе сополимера, как и при синтезе в присутствии матрицы ПС 75, влияют оба этих фактора. В результате этого K_m сополимера уменьшается с 0.29 до 0.20, соответственно степень блочности возрастает (рис. 1, табл. 1).

Как известно [1, 2], в условиях акцепторно-катализической сополиконденсации увеличение различия в реакционной способности сомономеров способствует повышению степени блочности сополимеров. Вследствие того, что реакционная способность ДХД в реакции с используемым дихлорангидридом более чем в 33 раза превосходит реакционную способность ГМГ [8], микроструктура образующегося в отсутствие матриц сополимера имеет ярко выраженный блочный характер. Использование матриц ПС 75 и ПС 850 еще более увеличивает длину блоков сополимеров. Поскольку выявленные нами эффекты пористых полимерных матриц должны сохраняться и для других пар сомономеров, был проведен синтез сополимеров из сомономеров, не столь сильно различающихся по реакционной способности и, следовательно, формирующих в отсутствие матриц сополимеры с большей величиной K_m и с меньшей степенью блочности.

В качестве таких пар сомономеров были использованы ДМД–ГМГ и ДХД–ФФ, которые отличаются по реакционной способности в 5.3 и 3 раза соответственно [8].

Результаты синтеза сополимеров на основе ДМД и ГМГ приведены на рис. 1 и в табл. 2. Поскольку в данной паре сомономеров различие в реакционной способности не столь велико, как между ГМГ и ДХД, а ван-дер-ваальсовы объемы молекул ДХД и ДМД близки (ван-дер-ваальсов объем ДМД составляет 261 Å³), медленная десорбция сомономеров из матрицы, происходящая одновременно с прибавлением интермономера, должна оказывать меньшее влияние на степень блочности синтезированных в растворе сополимеров. Как следует из этих данных, использование матрицы ПС 10 приводит к меньшему увеличению параметра K_m сополимеров, чем при использовании пары сомономеров ДХД–ГМГ. В случае матриц ПС 75 и ПС 850 основным эффектом, влияющим на микроструктуру образующихся в растворе сополимеров, по-видимому, является селективная десорбция сомономеров из матриц, поэтому степень блочности сополимеров становится больше с увеличением количества использованной в синтезе матрицы. Микроструктура сополимеров, выделенных из матриц и полученных в растворе, также различается. При этом тенденции, имевшие место при синтезе сополимеров из ГМГ и ДХД, сохраняются и в системе сомономеров ГМГ–ДМД. Как следует из данных, представленных в табл. 2, коэффициент микрогетерогенности сополимеров, выделенных из матриц ПС 75 и ПС 850 несколько ниже, чем коэффициент микрогетерогенности сополимеров, полученных в растворе.

Приведенные закономерности подтверждают результаты синтезов с использованием пары сомономеров ДХД–ФФ, представленные на рис. 1 и в табл. 2. Поскольку ван-дер-ваальсов объем молекулы ФФ (333 Å³) за счет карбовой флуореновой группы превосходит размер молекулы ДХД, последний глубже проникает в матрицу ПС 850, имеющую большой размер пор. Соответственно небольшой размер пор матрицы ПС 10 препятствует проникновению в матрицу молекул ФФ и ДХД. Как следствие, в микроструктуре сополимеров, синтезированных в присутствии матрицы ПС 850, происходит некоторое увеличение степени блочности сополимеров, в то время как использование матрицы ПС 10 практически не влияет на K_m . При сравнении микроструктуры сополимеров, выделенных из матрицы и из раствора, видно, что сополимеры, полученные в матрице ПС 850, имеют меньшую величину K_m , чем сополимеры, выделенные из раствора (табл. 2). Это также подтверждает предложенный механизм влияния пористых матриц на структуру сополимеров. Поскольку реакционная способность бисфенолов близка, влияние матрицы ПС 10 в этой

реакционной системе еще меньше, чем в случае пар сомономеров ДХД–ГМГ и ДМД–ГМГ.

Таким образом, на микроструктуру сополимеров, полученных в присутствии пористых матриц влияют два противоположно направленных фактора: постепенная десорбция и селективная десорбция сомономеров из пористых матриц. В зависимости от размера пор полимерной матрицы и объема молекул сомономеров возможно преобладание того, либо иного фактора, что обуславливает изменение степени блочности образующегося сополимера.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.А. Даванкову (ИНЭОС РАН) за предоставленные образцы сверхсшитых ПС-матриц и А.А. Аскадскому (ИНЭОС РАН) за расчет ван-дер-ваальсовых объемов диолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korshak V. V., Vasnev V. A. // Comprehensive Polymer Science. New York: Pergamon Press, 1989. V. 5. P. 143.
2. Vinogradova S. V., Vasnev V.A. // Chem. Revs. 1995. V. 21. Pt 2.
3. Vasnev B.A., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 565.
4. Vasnev V.A., Tarasov A.I., Istratov V.V., Ignatov V.N., Krasnov A.P., Kuznetsov A.I., Surkova I.N. // React. Functional Polym. 1995. V. 26. P. 177.
5. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И., Кузнецлов А.И. // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 15.
6. Васнев В.А., Виноградова С.В., Маркова Г.Д., Войтекунас Б.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 412.
7. Кучанов С. И., Брун Е. Б. // Успехи химии. 1987. Т. 78. № 2. С. 297.
8. Перфилов Ю. И. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972.

Effect of Porous Polymer Matrices on Acceptor-Catalytic Copolycondensation

V. V. Istratov, V. A. Vasnev, A. I. Tarasov, and O. S. Kopysova

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

Abstract—The acceptor-catalytic copolyesterification of terephthalic dianhydride dichloride with diols in the presence of porous polymer matrices based on hypercrosslinked polystyrene was studied. The microstructure of the produced copolymers was found to be controlled by the pore size and sorption–desorption properties of a matrix, as well as by differences in the activity of diols and in the van der Waals volumes of their molecules.