

УДК 541.64:542.954

МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ¹

© 2002 г. В. В. Истратов, В. А. Васнев, А. И. Тарасов,
С. В. Виноградова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 05.04.2001 г.
Принята в печать 13.09.2001 г.

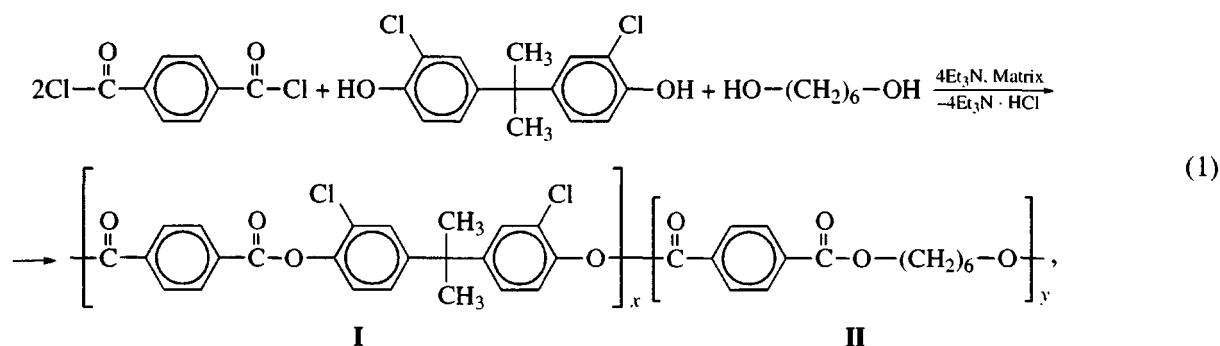
Исследованы закономерности акцепторно-катализитической сополиэтерификации дихлорангида терефталевой кислоты с бисфенолом и гликолем в присутствии гетероцепных полимерных матриц (полифенилхиноксалина, полиэтиленоксида и полинафтоиленимидбензимидазола). Обнаружены структурный и кинетический матричные эффекты, которые влияют на микроструктуру образующихся сополимеров и реакционную способность диолов. В частности, установлено, что под действием полимерных матриц эффективная активность спиртовых групп OH возрастает, а эффективная активность фенольных групп OH уменьшается, что приводит к нивелированию реакционной способности гидроксилсодержащих мономеров.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу полимеров в присутствии других полимеров вызван не только возможностью получения композиционных материалов с более высокими эксплуатационными свойствами [1, 2], но и возможностью влиять на скорость образования полимера, его ММ и микроструктуру [1, 3].

Ранее было показано [1], что значительным матричным эффектом при синтезе полимеров акцеп-

торно-катализитической полиэтерификацией обладает графит, который за счет селективной сорбции промежуточных активных комплексов влияет на кинетику процесса и микроструктуру образующегося сложного сополиэфира. В настоящей работе исследован структурный эффект ряда гетероцепных полимеров-матриц, в присутствии которых проводили акцепторно-катализитическую сополиэтерификацию

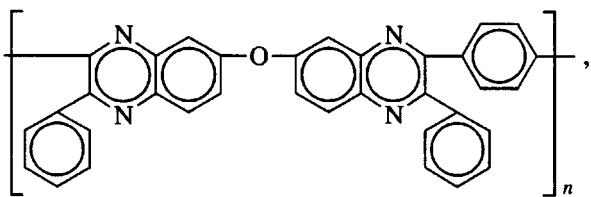


¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32777).

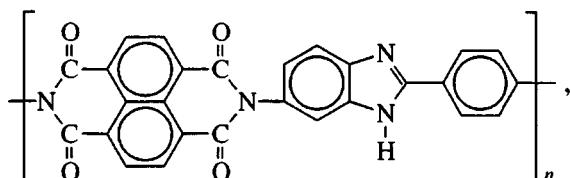
E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

где Matrix – полимерная матрица:

полифенилхиноксалин (ПФХО)

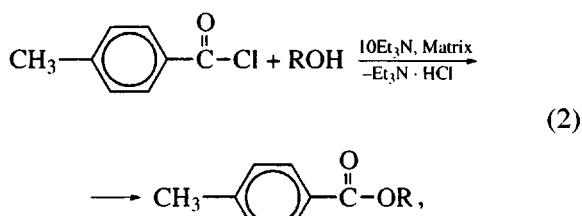


полинафтоиленимидбензимидазол (ПНИБ)



полиэтиленоксид $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$.

Кроме того, исследовано влияние этих матриц на кинетику модельной реакции акцепторно-катализитической этерификации



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-, \text{C}_4\text{H}_9-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители и мономеры очищали по известным методикам. Образцы ПФХО и ПНИБ синтезировали соответственно в лаборатории высокомолекулярных соединений и группе синтеза гетероциклических полимеров ИНЭОС РАН. Полимерные матрицы ПНИБ ($M_w = 2.5 \times 10^5$, удельная поверхность $19.2 \text{ m}^2/\text{г}$) и ПФХО ($M_w = 3 \times 10^5$) промывали 1,2-дихлорэтаном и сушили при остаточном давлении 20 Па в течение 4 ч при 373 К. ПЭО также сушили при 20 Па в течение 4 ч при 373 К. Размер частиц гетерогенных матриц составлял 0.05–0.30 мм. Содержание воды в полимерах (по Фишеру) не превышало 0.005%.

Сополимеры синтезировали методом акцепторно-катализитической полизетерификации по описанной ранее методике [1]. В колбу помещали полимерную матрицу в количестве 20–62% от расчетной массы образующейся смеси полимеров, затем вводили растворитель, сомономеры – 2,2-бис-(3-хлор-4-гидроксифенил)пропан (ДХД), гексаметиленгликоль (ГМГ) и триэтиламин (ТЭА). В полученную

дисперсию (гетерогенная система) или раствор (гомогенная система) матрицы при 313 К в течение 30 мин вводили раствор интермономера – хлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) в том же растворителе. Через 60 мин образовавшиеся гелеобразные комплексы матрицы с синтезированным сополиарилатом высушивали от растворителя, промывали от солянокислого триэтиламина метанолом до отрицательной реакции на ионы хлора с AgNO_3 и сополимер отделяли от матрицы ПНИБ и ПФХО экстракцией бензолом с последующим осаждением метанолом. Таким путем разделить ПЭО и сополимеры не удалось, поэтому для расчета микроструктуры сополиэфиров снимали ПМР-спектры смеси сополиэфиров с ПЭО. Коэффициент микрогетерогенности K_m , характеризующий микроструктуру сополимеров, и средние величины длины блоков \bar{n}_1 и \bar{n}_{II} сополимеров находили с помощью ПМР-спектроскопии по методике [4].

Кинетику реакции эквивалентных количеств *n*-толуилхлорида с фенолом или бутанолом в присутствии десятикратного избытка ТЭА при 313 К изучали по методике [5]. Степень конверсии хлорангидрида определяли по ИК-спектрам реакционной системы после того, как реакцию прекращали введением в систему диэтиламина. Концентрации образовавшегося сложного эфира рассчитывали по оптической плотности пика поглощения карбонильной группы сложных эфиров (1740 cm^{-1}), а не вступившего в реакцию хлорангидрида – по оптической плотности пика поглощения карбонильной группы N,N-диэтиламида (1620 cm^{-1}). По сумме концентраций сложного эфира и амида находили начальную концентрацию хлорангидрида, и по концентрации сложного эфира находили степень превращения хлорангидрида. Ошибка в определении наблюдаемой константы скорости второго порядка k_{2a} не превышала 6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что в отсутствие полимерных матриц введение интермономера в реакционную систему, содержащую сомономеры с различной активностью, приводит к образованию блок-сополимеров, микроструктура которых характеризуется значением K_m от нуля до единицы [4]. В настоящей работе при постепенном добавлении ХАТК к раствору ДХД и ГМГ (реакционная способность ДХД в 33 раза выше, чем ГМГ [4]) в бензole также получен сополиэфир блочного строения с $K_m = 0.29$ со среднечисленными коэффициентами полимеризации элементар-

ных звеньев в блоках, равными $\bar{n}_I = 7.1$ и $\bar{n}_{II} = 6.5$ (табл. 1). Было установлено, что проведение акцепторно-катализитической сополиэтерификации в присутствии ПФХО, ПНИБ и ПЭО в реакционном растворе приводит к росту коэффициента микрогетерогенности (рис. 1, прямые 1, 3, 5) и соответственно к уменьшению длины блоков (табл. 1).

Как видно из полученных данных, уменьшение K_m сopolимера зависит как от строения полимерной матрицы, так и от ее количества. Следует отметить, что только ПЭО был полностью растворим в бензоле, и, таким образом, в начале реакции система с этой матрицей была гомогенной. Однако по мере роста цепи сополиэфира в реакционной системе образовывался нерастворимый поликомплекс сополимер-ПЭО (ПК-1). При завершении реакции вся реакционная система представляла собой набухший гель, из которого выделить сополиэфир экстракцией растворителем не представлялось возможным.

ПФХО, набухающий в бензоле, также образовывал гелеобразный комплекс с образующимся сополимером (ПК-2), но, в отличие от ПК-1, часть сополимера находилась в растворе и не была связана с гелем, что позволило выделить эту часть из раствора. Было показано, что полученный сополимер имеет блочную структуру с $K_m = 0.43-0.45$, причем величина K_m не зависела от количества ПФХО в системе (табл. 2). Из комплекса ПК-2 экстракцией бензолом был выделен сополимер, который имел микроструктуру, близкую к статистической ($K_m = 1.11$), и в этом случае величина K_m не зависела от количества матрицы. Если сополимер не разделять на фракции, а выделить из всей реакционной массы, т.е. из смеси ПК-2 и раствора, то оказывается, что с увеличением количества ПФХО величина K_m сополимера, так называемый брутто- K_m , возрастает (рис. 1, табл. 2). Если полагать, что брутто- K_m сополимера, выделенного из реакционной смеси без разделения на фракции, является линейной суперпозицией K_m каждой фракции того же сополимера, можно рассчитать величину брутто- K_m из K_m фракций, зная их массовое содержание. Оказалось, что полученные таким образом и найденные величины брутто- K_m хорошо совпадают (табл. 2).

Можно предположить, что формирование макромолекул сополиэфиров из мономеров, находящихся в контакте с матрицей (ПК-2), происходит независимо от образования сополиэфиров из мономеров, находящихся в растворе. Тогда при полном отсутствии перехода сополимера из поли-

Таблица 1. Микроструктура сополиэфира, полученного в присутствии ПФХО и ПЭО в бензоле (313 К, триэтиламин)

Количество полимерной матрицы, мас. %	K_m	$\bar{n}_I + \bar{n}_{II}$	K_m	$\bar{n}_I + \bar{n}_{II}$
	ПФХО		ПЭО	
0	0.29	7.1 + 6.5	0.29	7.1 + 6.5
20	0.57	5.4 + 5.0	0.35	6.2 + 5.6
30	0.68	3.7 + 3.4	0.39	5.8 + 5.1
40	0.82	3.1 + 3.0	—	—
62	1.11	1.8 + 1.8	0.50	4.5 + 3.6

Таблица 2. Микроструктура различных фракций сополиэфира, полученного в присутствии ПФХО в бензоле (313 К, триэтиламин)

Количество ПФХО, мас. %	Фракции сополиэфира		Брутто- K_m сополиэфира	
	количество, %	K_m	рассчитано	найдено
20	24/76	1.11/0.43	0.59	0.57
62	95/5	1.11/0.45	1.08	1.11

Примечание. В числителе – на матрице (ПК-2), в знаменателе – в растворе.

комплекса в раствор значение K_m не связанной в ПК-2 фракции должно быть близким к 0.29 (K_m – коэффициент микрогетерогенности сополимера, синтезированного без матрицы). В случае с ПФХО значение K_m сополимера оказалось равным 0.43–0.45. Это означает, что часть зарождающихся в начале реакции на матрице статистических структур (K_m близок к единице) переходит в раствор, и рост этих цепей продолжается уже в растворе с образованием в дальнейшем блок-сополимера, суммарный коэффициент микрогетерогенности которого выше (длина блоков меньше), чем K_m сополимера, полученного без матрицы. Дальнейший рост цепи сополиэфира на матрице ведет к увеличению числа связей матрица-сополимер, что препятствует уходу более высокомолекулярного сополимера в раствор, и, как следствие, рост макромолекул на матрице и в растворе идет независимо друг от друга.

Таблица 3. Результаты исследования кинетики ацилирования фенола и бутанола *n*-толуилхлоридом в присутствии ПФХО и ПЭО (температура 313 К, триэтиламин, хлороформ)

Содержание полимера-матрицы*	Брутто- K_m сополимера	Наблюдаемая константа скорости ацилирования $k_n \times 10^2$ л/осново-моль с		$(k_n)_\Phi/(k_n)_B$
		фенола (k_n) _Φ	бутанола (k_n) _B	
Матрица-ПФХО				
0/0	0.28	5.08	1.72	2.95
20/0.045	0.57	5.01	1.83	2.74
30/0.077	0.70	4.75	1.94	2.45
40/0.118	0.84	4.72	2.02	2.34
62/0.290	1.12	4.09	2.21	1.85
Матрица-ПЭО				
0/0	0.28	5.08	1.72	2.95
20/0.24	0.42	4.95	1.75	2.83
30/0.41	0.53	4.91	1.79	2.74
40/0.64	0.59	4.86	1.82	2.67
62/1.57	0.77	4.74	1.90	2.49

* В числителе – %, в знаменателе – осново-моль/л.

В отличие от ПФХО, матрица ПНИБ не наблюдалась в бензole и практически вся масса синтезируемого сополиэфира находилась в растворе, не образуя гелеобразного поликомплекса с ПНИБ.

Было найдено, что K_m для этого сополимера также зависит от количества матрицы, но эта зависимость выражена слабее, чем в случае ПФХО (рис. 1, прямые 1 и 4).

При проведении синтеза в более полярном растворителе (хлороформе), который хорошо растворяет ПЭО и ПФХО, в ходе реакции также образуются поликомплексы, выделяющиеся в процессе реакции в виде гелей. В случае ПФХО свободный от матрицы сополиэфир имел $K_m = 0.77$. Зависимость брутто- K_m сополимера, синтезированного с ПФХО в хлороформе, от содержания матрицы практически повторяет зависимость этого параметра для сополимера, синтезированного в бензole (рис. 1, кривые 1 и 2), что свидетельствует об одинаковом механизме формирования микроструктуры макромолекулы сополимера в обоих растворителях. При использовании ПЭО в хлороформе разделить сополимеры и ПЭО, как и при синтезе в бензole, оказалось невозможным. В случае хлороформа влияние количества введенной матрицы на микроструктуру сополимера зависит от качества растворителя: переход от бензола к хлороформу усиливает это влияние (рис. 1, кривые 3 и 5).

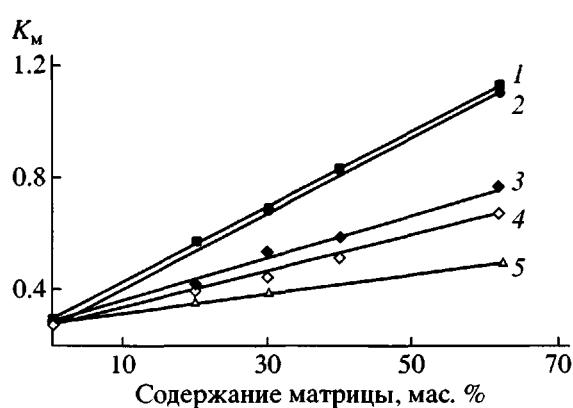


Рис. 1. Зависимость коэффициента микрогетерогенности K_m от содержания полимерной матрицы в реакционной системе. 1, 2 – матрица ПФХО; 3, 5 – матрица ПЭО; 4 – матрица ПНИБ. 1, 4, 5 – синтез в бензоле; 2, 3 – синтез в хлороформе.

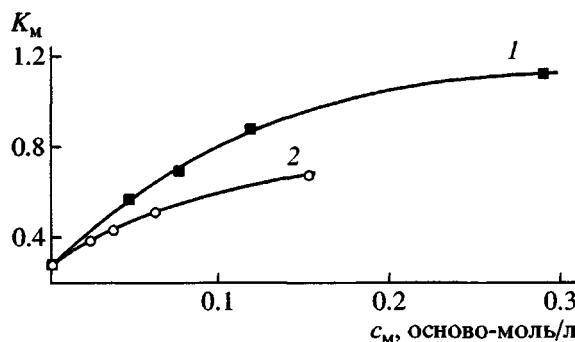


Рис. 2. Зависимость K_m от содержания полимерной матрицы ПФХО (1) и ПНИБ (2) в реакционной системе.

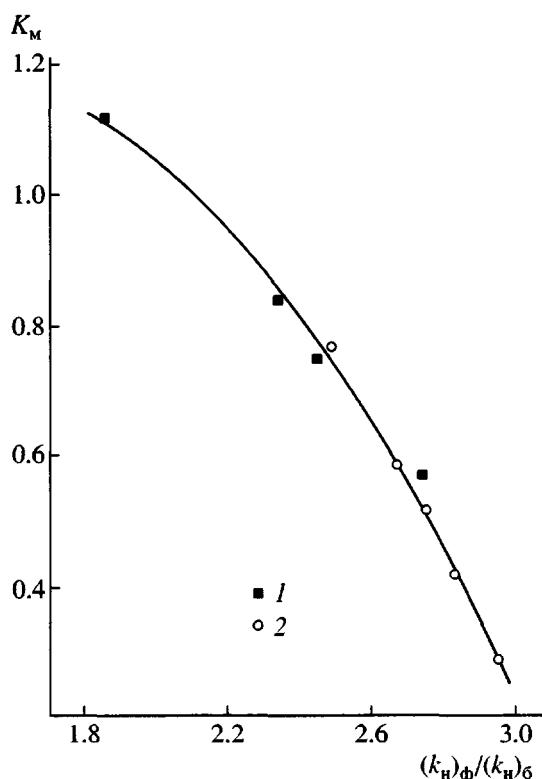


Рис. 3. Зависимость K_m от отношения наблюдаемых констант скоростей ацилирования фенола (k_h)_φ и бутанола (k_h)_б в присутствии матриц ПЭО (1) и ПФХО (2).

Если выразить содержание матрицы для раствора в хлороформе в осново-моль/л, то из полученной зависимости K_m от концентрации активных нуклеофильных центров ПФХО, ПНИБ и ПЭО следует, что брутто- K_m сополимеров для этих матриц стремятся к некоторому пределу и дальнейшее повышение содержания матриц в системе не будет влиять на микроструктуру сополи-

меров. В качестве примера на рис. 2 приведены указанные зависимости для ПФХО и ПНИБ.

Для выяснения механизма влияния матрицы на микроструктуру сополиэфира были проведены кинетические исследования модельной реакции этерификации хлористого *n*-толуила с фенолом и бутанолом (уравнение (2)) в присутствии различного количества ПФХО и ПЭО, хорошо растворимых в хлороформе. Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что наблюдаемая константа скорости второго порядка k_n возрастает с повышением содержания матриц в реакции ацилирования бутанола и уменьшается в реакции ацилирования фенола.

Из результатов кинетических исследований модельной реакции становится ясной, по крайней мере, одна из причин изменения микроструктуры сополимеров при введении в систему матриц с нуклеофильными фрагментами, которая связана с изменением эффективных констант скорости реакции сомономеров. Зависимость K_m от отношения наблюдаемых констант скоростей ацилирования фенола и бутанола в присутствии ПФХО и ПЭО приведена на рис. 3. Как видно, точки, относящиеся к обеим матрицам, хорошо ложатся на общую кривую. Поскольку присутствие ПФХО или ПЭО изменяет активность гидроксилсодержащих мономеров в противоположном направлении (увеличивает ее для спиртов и понижает для фенолов), происходит нивелирование различия в наблюдаемых реакционных способностях этих соединений. Это ведет к уменьшению блочности и соответственно к увеличению коэффициента микрогетерогенности сополиэфиров [4].

Таким образом, одна из причин изменения микроструктуры сополиэфира при введении в реакционную систему матриц с нуклеофильным фрагментом связана с их влиянием на кинетические параметры взаимодействия интермономера с сомономерами, что приводит к сближению эффективных констант скоростей взаимодействия фенольных и спиртовых групп OH как исходных дилолов, так и олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasnev V.A., Tarasov A.I., Istratov V.V., Ignatov V.N., Krasnov A.I., Kuznetsov A.A., Surkova I.N. // Reactive and Functional Polymers. 1995. V. 26. P. 177.
2. Magagnini P.L., Paci M., La Mantia F.P., Surkova I.N., Vasnev V.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 3. P. 461.
3. Васнев В.А., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 565.

4. Васнев В.А., Виноградова С.В., Маркова Г.Д., Войтекунас В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 412.
5. Васнев В.А., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 721.

Matrix Effects of Heterochain Polymers in Acceptor–Catalytic Copolyesterification

V. V. Istratov, V. A. Vasnev, A. I. Tarasov, and S. V. Vinogradova

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The acceptor–catalytic copolyesterification of terephthaloyl chloride with bisphenol and glycol in the presence of heterochain polymeric matrices, such as poly(phenylquinoxaline), poly(ethylene oxide), and poly(naphthoyleneimide benzimidazole), was studied. The discovered structural and kinetic matrix effects were shown to affect the microstructure of the produced copolymers and the reactivity of diols. Specifically, it was established that the effective activity of OH alcoholic groups increases under the action of polymeric matrices, while the effective activity of OH phenolic groups decreases, thus the reactivities of hydroxyl-containing monomers level off.