

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ¹

© 2003 г. Д. С. Шарапов, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин

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

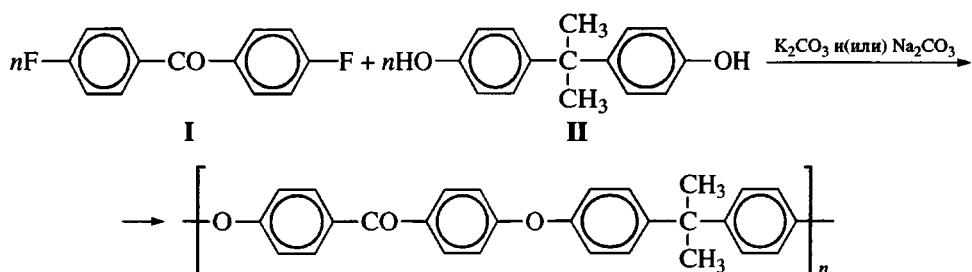
Поступила в редакцию 10.07.2002 г.
Принята в печать 10.09.2002 г.

На примере взаимодействия 4,4'-дифторбензофенона с бисфенолом А исследовано влияние типа катиона фенолята (Na^+ , K^+), растворителя (N,N -диметилацетамид, N -метил-2-пирролидон, дифенилсульфон, $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетраметилмочевина), продолжительности и температуры синтеза на ММ полиариленэфиркетонов. Показана возможность регулирования приведенной вязкости полимеров путем изменения условий поликонденсации.

Среди тепло- и термостойких полимеров видное место занимают полиариленкетоны и полиариленэфиркетоны (ПАЭК) [1–4], обладающие комплексом ценных свойств; благодаря этому некоторые из указанных полимеров (например, PEK и PEEK, производимые фирмой ICI, Великобритания) находят промышленное применение [5]. Учитывая ценные свойства ПАЭК актуальна задача совершенствования синтеза и регулирования свойств этих полимеров.

В настоящей статье представлены результаты исследования влияния условий поликонденсации на молекулярную массу ПАЭК. Вследствие симбатного характера изменения значений приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ и ММ, установленного ранее [6], в качестве показателя изменения ММ была выбрана $\eta_{\text{пр}}$.

Синтез ПАЭК осуществляли по схеме



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан (I) – товарный продукт квалификации ч; $T_{\text{пл}} = 155.5\text{--}156.0^\circ\text{C}$.

4,4'-Дифторбензофенон (II) с $T_{\text{пл}} = 107.5\text{--}108.0^\circ\text{C}$ синтезировали по методике [7].

4-Фторбензофенон (III) с $T_{\text{пл}} = 46.0\text{--}47.0^\circ\text{C}$ получали как в работе [7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32081).

E-mail: dimash@ineos.ac.ru (Шарапов Дмитрий Сергеевич).

За основу синтеза ПАЭК взяли ранее опубликованную методику проведения поликонденсации [6]. Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моль каждого мономера на 1 л растворителя, 30%-ный избыток K_2CO_3 и(или) Na_2CO_3 .

Четырехгорловую яйцевидную колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, системой для азеотропной отгонки воды, продували аргоном, в нее загружали 0.03 моля соединения II, 0.03 моля соединения I, 0.039 моля тщательно измельченного и прокаленного при 130°C K_2CO_3 и(или) Na_2CO_3 , 60 мл предварительно пере-

гнанного DMAA [или N-метил-2-пирролидона (МП), дифенилсульфона (ДФС) и N,N,N',N'-тетраметилмочевины (ТММ)] и 30 мл перегнанного хлорбензола и помещали ее в масляную баню (в случае проведения синтеза ПАЭК в ДФС – в воздушную баню). Реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в бане до 185–320°C (в зависимости от используемого растворителя). Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода 6–30 ч. С целью определения динамики изменения $\eta_{\text{пп}}$ во времени в процессе синтеза производили отбор проб. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от KF и(или) NaF, остатков непрореагировавшего K₂CO₃ и(или) Na₂CO₃ и промывали водой. Полимер выделяли в виде пленки или порошка и сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 140°C в течение 16 ч и при 150°C в течение 22 ч. ММ регулировали добавлением монофункционального реагента III (мольное соотношение I : II : III = 1.0 : 0.99 : 0.02), соблюдая баланс между функциональными группами OH и F.

K ₂ CO ₃ : Na ₂ CO ₃	1.3 : 0	1.0 : 0.3	0.65 : 0.65	0.3 : 1.0	0 : 1.3
$\eta_{\text{пп}}$, дL/g	2.50	2.04	0.10–0.18	0.52–1.40	0.10

При мольном соотношении K₂CO₃ : Na₂CO₃ = 0.65 : 0.65 и 0.3 : 1.0 (приведены данные трех параллельных синтезов) появляется разброс в результатах. Как видно, при увеличении содержания Na₂CO₃ в смеси с K₂CO₃ происходит понижение ММ полимера. Таким образом, очевидно, что предполагаемого равномерного уменьшения $\eta_{\text{пп}}$ при увеличении доли Na₂CO₃ в его смеси с K₂CO₃ не наблюдается.

Исходя из предположения о возможности образования высокомолекулярного полимера при использовании Na₂CO₃ в случае проведения поликонденсации при более высокой температуре, было предпринято исследование влияния на ММ полимеров соотношения K₂CO₃ и Na₂CO₃ в более высококипящих растворителях – МП и ДФС. В случае МП при 200 и 220°C получены высокомо-

лекулярные полимеры с $\eta_{\text{пп}} = 2.2$ и 1.1 дL/g соответственно, однако отмечено существенное потемнение реакционной массы, а также образование значительной доли гель-фракции (при 220°C). Поэтому мы отказались от использования МП в настоящем исследовании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основное внимание было уделено изучению влияния на результаты поликонденсации типа катиона (K⁺ или Na⁺) в феноляте бисфенола, образующегося при использовании в поликонденсации K₂CO₃ или Na₂CO₃, типа растворителя (амидные растворители и ДФС), а также продолжительности, температуры поликонденсации и монофункционального реагента. Поскольку при использовании в поликонденсации K₂CO₃ в определенных, достаточно жестких условиях, наблюдается образование незначительного количества гель-фракции, которое объясняют [8, 9] протеканием побочной реакции нуклеофильного замещения водорода в активированном ароматическом дигалоидпроизводном, было важно оценить влияние на результаты поликонденсации (образование гель-фракции и $\eta_{\text{пп}}$) использования Na₂CO₃, предположительно уменьшающего вероятность возникновения гель-фракции и образующего менее активный фенолят. Ниже для поликонденсации в DMAA при 185°C показано изменение $\eta_{\text{пп}}$ в зависимости от мольного соотношения K₂CO₃ и Na₂CO₃.

Молекулярные полимеры с $\eta_{\text{пп}} = 2.2$ и 1.1 дL/g соответственно, однако отмечено существенное потемнение реакционной массы, а также образование значительной доли гель-фракции (при 220°C). Поэтому мы отказались от использования МП в настоящем исследовании.

В таблице показано влияние состава смеси K₂CO₃ и Na₂CO₃ на $\eta_{\text{пп}}$ ПАЭК, полученных в ДФС. Полимеры, синтезированные в DMAA, характеризуются более высокими значениями $\eta_{\text{пп}}$ по сравнению с ПАЭК, синтез которых осуществляли в ДФС. Необходимо отметить, что полимер, синтезированный в ДФС в присутствии Na₂CO₃, обладает более высокой ММ ($\eta_{\text{пп}} = 0.5$ дL/g), чем ПАЭК полученный в DMAA ($\eta_{\text{пп}} = 0.1$ дL/g). Увеличение содержания Na₂CO₃ в смеси с K₂CO₃, как и в случае синтеза в DMAA, приводит к уменьшению

Влияние состава смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3$ и температуры поликонденсации на η_{sp} ПАЭК, синтезированных в ДФС

Мольное соотношение $K_2CO_3 : Na_2CO_3$	Значение η_{sp} (дл/г) при температуре		
	280°C	300°C	320°C
1.3 : 0	1.30	—	1.00
1.0 : 0.3	0.84	0.80	0.60
0.3 : 1.0	0.46	0.44	0.38
0 : 1.3	0.50	0.52	0.52

Примечание. Синтез проводили при ступенчатом подъеме температуры по следующему режиму: 200°C – 0.5 ч; 230°C – 0.5 ч; 250°C – 0.8 ч; 280°C – 3 ч (проведен отбор проб); 300°C – 0.5 ч (проведен отбор проб); 320°C – 1 ч.

ММ полимеров от $\eta_{sp} = 0.84$ дл/г ($K_2CO_3 : Na_2CO_3 = 1.0 : 0.3$) до 0.46 дл/г ($K_2CO_3 : Na_2CO_3 = 0.3 : 1.0$). Повышение температуры синтеза до 320°C способствует уменьшению ММ, которое, по-видимому, связано как с разветвлением полимерной цепи, предшествующим гелеобразованию, так и с гелеобразованием. Образование гель-фракции и уменьшение значений η_{sp} полимеров от 1.3 до 1.0 дл/г отмечено при увеличении температуры синтеза от 280 до 320°C и в случае использования K_2CO_3 (таблица). Синтез ПАЭК в присутствии смеси $Na_2CO_3-K_2CO_3$ позволяет уменьшить гелеобразо-

вание, что может быть связано с меньшей активностью образующегося фенолята натрия. В случае использования Na_2CO_3 ММ с ростом температуры не изменялась и образование гель-фракции является незначительным.

На рис. 1 показано влияние продолжительности синтеза на η_{sp} ПАЭК, синтезированных в ТММ и в ДМАА (данные для ДМАА приведены для сравнения), как при стехиометрическом соотношении мономеров, так и при их разбалансе, компенсированном добавлением монофункционального реагента III (баланс по функциональным группам $HO-$ и $F-$ соблюден). Из представленных данных видно, что в случае синтеза ПАЭК в ТММ при 185°C увеличение η_{sp} полимера во времени происходит гораздо медленнее по сравнению с данными, полученными в ДМАА в аналогичных условиях [6] (ср. кривые 1 и 4). Значения η_{sp} полимеров, синтезированных в ТММ и ДМАА через 10 ч, существенно различаются и равны 0.62 и 2.50 дл/г соответственно. Повышение температуры синтеза в ТММ до 200°C позволяет увеличить скорость поликонденсации и значения η_{sp} полимеров (кривая 2). Однако, значения η_{sp} полимера после 30 ч синтеза в ТММ существенно ниже по сравнению с ПАЭК, синтезированным в ДМАА. В случае синтеза полимеров с регулированием ММ добавлением соединения III скорость роста η_{sp} во времени и значения η_{sp} в ТММ при 200°C (кривая 3) и ДМАА при 185°C (кривая 5) сопоставимы: конечные значения η_{sp} равны 0.66 и 0.68 дл/г соответственно.

Таким образом, варьирование условий поликонденсации (тип фенолята, продолжительность и температура синтеза, тип растворителя, введение монофункционального реагента) позволяет регулировать ММ полимеров и в некоторых случаях понизить вероятность образования трехмерных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
- Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V.12. P. 111.
- Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.

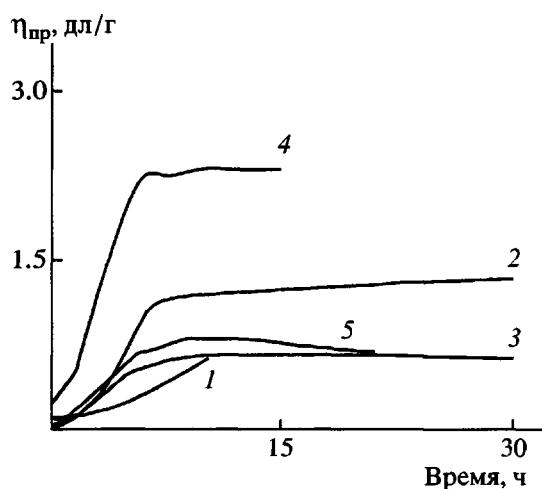


Рис. 1. Влияние продолжительности и температуры поликонденсации на η_{sp} ПАЭК, синтезированных в ТММ при 185 (1) и при 200°C (2, 3), а также в ДМАА при 185°C (4, 5). 3, 5 – с добавлением соединения III. Данные для синтезов в ДМАА приведены для сравнения.

4. McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
5. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng. Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
6. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.
7. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
8. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1979. V.20. № 1. P. 191.
9. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Polymer. 1981. V.22. № 8. P. 1096.

Effect of Polycondensation Conditions on the Synthesis of Poly(arylene ether ketones)

D. S. Sharapov, V. V. Shaposhnikova, and S. N. Salazkin

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

Abstract—For the reaction of 4,4'-difluorobenzophenone with bisphenol A the effects of a phenolate cation (Na^+ , K^+), solvent (N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, diphenyl sulfone, N,N,N',N'-tetramethylurea), the temperature and time of synthesis on the molecular mass of poly(arylene ether ketones) were studied. It was shown that the reduced viscosity of polymers can be governed by variatying the polycondensation conditions.