

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ В ВЫСОКОКИПЯЩИХ АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

© 2004 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

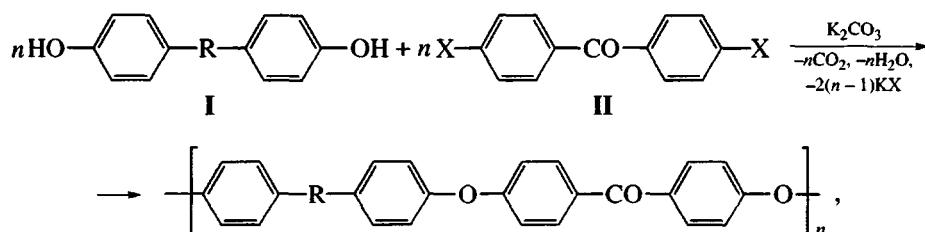
Поступила в редакцию 28.08.2003 г.
Принята в печать 24.11.2003 г.

На примере взаимодействия 4,4'-дифтор- и 4,4'-дихлорбензофенона с бисфенолом А, фенолфталенином и фенолфлуореном исследовано влияние высококипящих растворителей (*N*-ацетилпиперидин, *N*-бензоилпиперидин и *N,N*-диметилбензамида), температуры (185–260°C) и продолжительности поликонденсации (2–30 ч) на приведенную вязкость образующихся полиариленэфиркетонов. Показано, что наиболее высокомолекулярные полимеры (приведенная вязкость до 1.08 дL/g) синтезированы в *N,N*-диметилбензамиде при 240°C, а наиболее низкомолекулярные при 185°C (приведенная вязкость 0.26 дL/g) – в *N*-ацетилпиперидине.

Несмотря на широкое практическое применение полиариленэфиркетонов (ПАЭК) [1, 2], обусловленное совокупностью их ценных свойств (высокая термо-, тепло-, хемостойкость, уникальные физико-механические свойства и т.д. [3–5]), исследования закономерностей синтеза данных полимеров не утрачивают свою актуальность. Такие исследования важны не только для регулирования синтеза и свойств полимеров, но и для выявления подходов к совершенствованию технологии их получения. Использование в синтезе ПАЭК высококипящих амидных растворителей *N*-ацетилпиперидина, *N*-бензоилпиперидина и *N,N*-диметилбензамида, ранее не применяемых для этих целей, перспективно с двух позиций. Во-первых, появляется возможность проведения синтеза при более высоких температурах по сравнению с другими диполярными аprotонными растворителями амидного типа (например, DMAA и DMFA), что позволяет эффективно использовать в поликон-

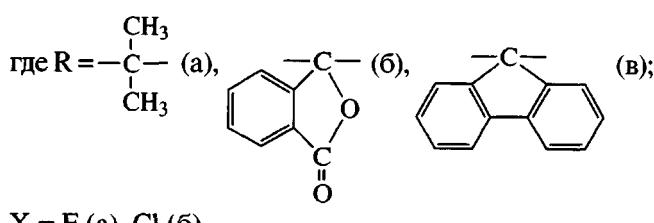
денсации дихлорпроизводные, реакционная способность которых значительно ниже, чем дифторпроизводных. Во-вторых, упрощается технология выделения полимера (в случае использования *N*-бензоилпиперидина и *N,N*-диметилбензамида реакционная масса при 25°C находится в твердом виде, что открывает возможности выделения полимера не путем переосаждения, а экстракцией используемого растворителя из твердой реакционной массы).

В настоящей статье представлены результаты исследования влияния растворителя, температуры и продолжительности поликонденсации, а также добавления монофункционального реагента на приведенную вязкость η_{sp} ПАЭК, получаемых по реакции нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида в соответствии со следующей схемой:



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

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



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан (бисфенол А) (Ia) марки А (произведен Уфимским производственным объединением “Химпром”) – товарный продукт квалификации ч., дополнительно очищали аналогично опубликованной ранее методике [6]; $T_{пл} = 158.0\text{--}159.0^{\circ}\text{C}$.

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталид (фенол-фталеин) (Iб) квалификации “фармакопейный” (произведен Московским алкалоидным заводом) с $T_{пл} = 260.5\text{--}261.0^{\circ}\text{C}$ сушили при 120°C в течение 4 ч.

9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)флуорен (фенол-флуорен) (Iв) с $T_{пл} = 225.0\text{--}225.5^{\circ}\text{C}$ получали по методике [7].

4,4'-Дифторбензофенон (IIa) с $T_{пл} = 107.5\text{--}108.0^{\circ}\text{C}$, **4,4'-дихлорбензофенон** (IIб) с $T_{пл} = 147.5\text{--}148.0^{\circ}\text{C}$ и **4-фторбензофенон** (III) с $T_{пл} = 46.0\text{--}47.0^{\circ}\text{C}$ синтезировали в соответствии с методикой [8].

N-Ацетилпиперидин (**АП**), **N-бензоилпиперидин** (**БП**) и **N,N-диметилбензамид** (**ДМБА**) получали по известной методике [9], модифицированной нами.

В круглодонную четырехгорлую колбу, снаженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали предварительно приготовленный раствор 1.25 моля пиперидина (диметиламина – в случае синтеза ДМБА) и 1.375 моля NaOH в 0.5 л дистиллированной воды, а затем при перемешивании в течение 4 ч прикашивали раствор 1.25 моля ацетилхлорида или бензоилхлорида (в случае синтеза БП) в 0.5 л метиленхлорида, контролируя температуру реакционной массы (не выше 30°C). После завершения прикашивания указанного раствора реакционную массу перемешивали при 25°C в течение 0.75 ч. По окончании синтеза на делительной воронке отделяли нижний органический слой, из которого после предварительной отгонки растворителя ва-

куумной перегонкой выделяли продукт. АП – бесцветная, прозрачная, маслянистая жидкость с $T_{кип} = 71^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.) ($T_{кип} = 226^{\circ}\text{C}$ [10]); БП – кристаллический продукт белого цвета с $T_{пл} = 44^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 169^{\circ}\text{C}$ (8 мм рт. ст.) ($T_{кип} = 180\text{--}184^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт. ст.) [9]); ДМБА – кристаллический продукт белого цвета с $T_{пл} = 40\text{--}41^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 112^{\circ}\text{C}$ (4 мм рт. ст.) ($T_{кип} = 157\text{--}158^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.) [11]).

ПАЭК получали по ранее опубликованной методике [12]. Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моля каждого мономера на 1 л растворителя, 30%-ный избыток K_2CO_3 .

ПАЭК синтезировали в помещенной в масляную баню четырехгорлой яйцевидной колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, системой для азеотропной отгонки воды. Колбу предварительно продували аргоном, затем в нее загружали 0.005 моля соединения IIa или IIб, 0.005 моля соединения I, 0.0065 моля тщательно измельченного и прокаленного при 130°C K_2CO_3 , 10 мл высокочистого АП (или БП, или ДМБА) и 5 мл предварительно перегнанного хлорбензола. Для регулирования ММ полимеров добавляли монофункциональное соединение III (мольное соотношение I : II : III = 1.0 : 0.99 : 0.02), соблюдая баланс между функциональными группами OH и F. Реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в бане до $185\text{--}260^{\circ}\text{C}$. Продолжительность процесса после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6–30 ч. С целью определения динамики изменения $\eta_{пр}$ в ходе синтеза производили отбор проб. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от KF, остатков непрореагированного K_2CO_3 и многократно (10 раз) промывали водой. Полимер, синтезированный в АП, выделяли в виде пленки упариванием его раствора в хлороформе (3.0–4.0 г полимера на 100 мл хлороформа). ПАЭК, полученные в БП и ДМБА, выделяли в виде порошка: раствор полимера в хлороформе (5.0–7.0 г полимера на 100 мл хлороформа) приливали в метанол (объемное соотношение раствор полимера : метанол = 1 : 3–5), осажденный полимер фильтровали, промывали метанолом, водой и снова метанолом. ПАЭК сушили при постепенном подъеме температуры: в случае ПАЭК на основе Ia – от 60 до

140°C в течение 16 ч и при 150°C в течение 25 ч; в случае ПАЭК на основе Iб и Iв – от 60 до 190°C в течение 18 ч и при 200°C в течение 22 ч.

Значения $\eta_{\text{пп}}$ определяли в хлороформе при 25°C (0.5 г полимера в 100 мл растворителя).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость $\eta_{\text{пп}}$ от продолжительности поликонденсации при синтезе ПАЭК на основе Ia и IIa в АП и ДМБА. При соблюдении эквимольного соотношения мономеров скорость роста и конечные значения $\eta_{\text{пп}}$ (0.75 дL/g) полимера, синтезированного в ДМБА при 220°C (кривая 2), являются существенно более высокими по сравнению с ПАЭК, полученным в АП ($\eta_{\text{пп}} = 0.25$ дL/g – кривая 1). В то же время при использовании N,N,N',N'-тетраметилмочевины (ТММ) и температуре 200°C ($\eta_{\text{пп}} = 1.25$ дL/g, кривая 3) [13] и DMAA при 185°C ($\eta_{\text{пп}} = 2.2$ дL/g, кривая 4) [8, 12] образуются более высокомолекулярные продукты. Сравнение данных, полученных в ДМБА (кривая 2), в ТММ (кривая 3) и в DMAA (кривая 4), показывает, что время, необходимое для достижения максимальной ММ, составляет не менее 5 ч.

При синтезе ПАЭК в АП с добавлением монофункционального соединения III значения $\eta_{\text{пп}}$ (0.54–0.62 дL/g) полимеров сопоставимы с результатами поликонденсации в DMAA в аналогичных условиях [8, 12]. Увеличение температуры поликонденсации способствует некоторому росту конечных значений $\eta_{\text{пп}}$ ПАЭК. Так, в присутствии соединения III (Ia : IIa : III = 1 : 0.99 : 0.02) при 185 и 205°C в АП образуются ПАЭК, имеющие $\eta_{\text{пп}} = 0.54$ и 0.62 дL/g соответственно.

В случае поликонденсации Ia и IIa в БП и ДМБА (табл. 1) наиболее высокомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{пп}} = 1.08$ дL/g) получены в ДМБА при 240°C, а наиболее низкомолекулярные при 185°C ($\eta_{\text{пп}} = 0.26$ дL/g) – в БП. Принимая во внимание более высокие значения $\eta_{\text{пп}}$ полимеров на основе IIa

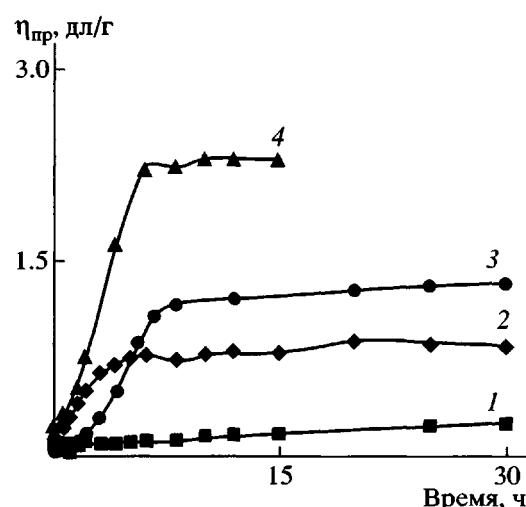


Рис. 1. Влияние продолжительности поликонденсации на $\eta_{\text{пп}}$ ПАЭК, синтезированных в АП (1) и ДМБА (2) при 220°C, ТММ при 200°C (3), а также в DMAA при 185°C (4). Данные для полимеров, синтезированных в ТММ [13] и DMAA [8, 12], приведены для сравнения.

и Ia, синтезированных в ДМБА, в этом растворителе была исследована зависимость $\eta_{\text{пп}}$ ПАЭК на основе IIa, IIb и карбовых бисфенолов Iб, Iв от строения мономеров, температуры (185, 205, 220 и 240°C) и продолжительности синтеза (табл. 2). Было показано, что увеличение температуры синтеза до 240°C способствует не только повышению $\eta_{\text{пп}}$ (более 3.0 дL/g) полимеров на основе дифторпроизводного – IIa, но и протеканию гелеобразования. На основе IIb, менее реакционноспособного по сравнению с IIa, синтезированы полимеры с $\eta_{\text{пп}}$ до 0.66 дL/g. Сопоставление этих результатов с данными, полученными ранее [8, 5] в DMAA при 185°C, свидетельствует о более высокой скорости роста ММ в течение первых шести часов при осуществлении синтеза в ДМБА. Однако значения $\eta_{\text{пп}}$ ПАЭК после 30 ч синтеза в DMAA являются более высокими (0.72 и 0.92 дL/g для полимеров на основе Iб и Iв соответственно).

С целью предотвращения гелеобразования при синтезе ПАЭК на основе IIa в ДМБА пред-

Таблица 1. Влияние температуры поликонденсации и растворителя (БП и ДМБА) на $\eta_{\text{пп}}$ ПАЭК на основе IIa и Ia

Растворитель	Значения $\eta_{\text{пп}}$ (дL/g) в случае осуществления синтеза при различной температуре				
	185°C	205°C	220°C	240°C	260°C
БП	0.26	0.45	0.58	–	–
ДМБА	0.72	0.86	0.79	1.08	0.80

Таблица 2. Влияние температуры и продолжительности поликонденсации на $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК на основе IIa, IIb и Ib, Iв (синтез в ДМБА)

Дигалогенпроизводное	Бисфенол	Значения $\eta_{\text{пр}}$ (дл/г) при различной продолжительности синтеза		
		2 ч	6 ч	10 ч
Temperatura 185°C				
IIa	Ib	0.84	0.90	1.24
IIa	Iв	0.30	1.60	Гель
IIb	Ib	0.02*	0.06*	0.06*
IIb	Iв	0.02*	0.06*	0.28*
Temperatura 205°C				
IIa	Ib	1.06	2.94	Гель
IIa	Iв	1.54	Гель	Гель
Temperatura 220°C				
IIa	Ib	1.28	3.42	Гель
IIa	Iв	2.58	Гель	Гель
Temperatura 240°C				
IIa	Ib	3.40	Гель	Гель
IIa	Iв	1.10	Гель	Гель
IIb	Ib	—	0.66	0.50
IIb	Iв	—	0.19	—

* При продолжительности синтеза, равной 30 ч, в DMAA при 185°C получены полимеры с $\eta_{\text{пр}} = 0.72$ (IIb + Ib) и 0.92 дл/г (IIb + Iв) [5].

Таблица 3. Влияние продолжительности поликонденсации на $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК, синтезированных на основе дифторпроизводного IIa (мольное соотношение Ib или Iв : IIa : III = 1 : 0.99 : 0.02) в ДМБА при 220°C

Бисфенол	Значения $\eta_{\text{пр}}$ (дл/г) при различной продолжительности синтеза		
	2 ч	6 ч	10 ч
Ib	0.60	0.74 (0.70)	0.76
Iв	0.20	0.36 (0.60)	0.46

Примечание. В скобках для сравнения приведены данные для полимеров, синтезированных в DMAA [5].

принято регулирование их ММ путем добавления монофункционального реагента – соединения III. Анализ данных, представленных в табл. 3, указывает на эффективность регулирования ММ поли-

меров: получены ПАЭК, не содержащие гель. Значения $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК на основе IIa и Ib, синтезированных в ДМБА, сопоставимы с $\eta_{\text{пр}}$ для ПАЭК, синтез которых осуществлен в DMAA при аналогичности других параметров поликонденсации [5]. В случае ПАЭК на основе IIa и Iв влияние добавления соединения III на ММ полимеров является более существенным: пробы этого ПАЭК имеют более низкие значения $\eta_{\text{пр}}$ по сравнению с полученными в аналогичных условиях пробами ПАЭК на основе IIa и Ib. Для установления причин различного влияния монофункционального соединения на $\eta_{\text{пр}}$ полимеров при использовании в синтезе ПАЭК бисфенолов Ib и Iв требуется дополнительное исследование.

Таким образом, при поликонденсации в ДМБА образуются более высокомолекулярные полимеры, чем при применении АП и БП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mair Hans J. // Kunststoffberater. 1998. B. 43. № 6. S. 14.
2. Wolf M. // Kunststoffe. 1987. B. 77. № 6. S. 613.
3. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng. Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
4. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Бычко К.А., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713.
5. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
6. Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064.
7. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. М., 1976. 25 с. – Деп. в ВИНТИ 26.07.76, № 2833.
8. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
9. Organic Synthesis / Ed. by Conant J.B., Adams R., Gilman H., Clarke H.T., Marvel C.S., Whitmore C., Allen C.F.H. New York: Wiley, 1929. V. 9.
10. Schotten C. // Berichte. 1882. B. 15. S. 426.

11. *Coppinger G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 5. P. 1372.
12. *Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А.*
13. *Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 113.*

Synthesis of Poly(arylene ether ketones) in High-Boiling Amide Solvents

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

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

Abstract—The effect of high-boiling solvents (N-acetylpiriperidine, N-benzoylpiperidine, and N,N-dimethylbenzamide); temperature (185–260°C); and duration of polycondensation (2–30 h) on the reduced viscosity of the forming poly(arylene ether ketones) is studied for the interaction of 4,4'-difluoro- and 4,4'-dichlorobenzophenones with bisphenol A, phenolphthalein, and phenolfluorene. It is shown that polymers of the highest molecular mass (reduced viscosity up to 1.08 dl/g) are synthesized in N,N-dimethylbenzamide at 240°C and those of the lowest molecular mass (reduced viscosity 0.26 dl/g) are synthesized in N-acetylpiriperidine at 185°C.