

УДК 541.64:542.954:546.264-31

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЕЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА¹

© 2005 г. Э. Е. Саид-Галиев, Ю. Н. Леонов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова,
Р. А. Винокур, Л. Н. Никитин, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 14.04.2004 г.

Принята в печать 05.07.2004 г.

Впервые методом неравновесной поликонденсации в сверхкритическом диоксиде углерода синтезированы сложные полиэфиры, в том числе полиарилаты. На примере акцепторно-катализитической полимерификации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диолами показано, что на логарифмическую вязкость и выход полимеров влияют растворимость исходных соединений в сверхкритическом диоксиде углерода, природа акцептора-катализатора (третичного амина), температура и продолжительность реакции. Увеличение растворимости исходных соединений и продолжительности реакции приводит к росту вязкости (до 0.29 дL/g) и выхода (до 83%) полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез полимеров в сверхкритических средах – одно из направлений “зеленой химии”, развитию которой в последнее десятилетие уделяют большое внимание в связи с ухудшающейся экологической обстановкой. Одной из основных задач “зеленой химии” полимеров является создание новых технологий, исключающих применение токсичных органических растворителей. Кроме того, использование сверхкритических сред предоставляет дополнительные возможности тонкого управления параметрами процесса, например, плотностью сверхкритической среды или ее растворяющей способностью, а также диэлектрической проницаемостью, вязкостью, теплоемкостью и другими физическими свойствами среды за счет изменения давления и температуры в реакторе [1].

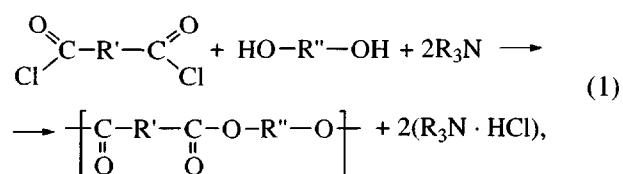
Из сверхкритических сред наиболее распространенным является диоксид углерода, благодаря его экологической чистоте, дешевизне, доступности, невоспламеняемости, негорючести и относительной химической инертности [2].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32089).

E-mail: ernest@ineos.ac.ru (Саид-Галиев Эрнест Ефимович).

В настоящее время опубликовано несколько работ, посвященных синтезу сложного полиэфира (ПЭТФ) высокотемпературной равновесной полимерификацией 4,4'-бис-гидроксиэтилтерофталата в сверхкритическом CO₂ [3, 4]. ММ полученных ПЭТФ не превышали 6 × 10³, что обусловлено, по мнению авторов, отрицательным влиянием низкомолекулярного продукта поликонденсации (этilenгликоля), ввиду его трудного удаления из реактора из-за низкой растворимости в сверхкритическом CO₂.

В настоящей работе впервые использовали сверхкритический CO₂ для проведения низкотемпературной неравновесной полимерификации. В качестве объекта исследования выбрали акцепторно-катализитическую полимерификацию дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диолами (реакция (1)), которая в органических растворителях, например, в дихлорэтане, протекает с высокой скоростью при температуре 0–60°C [5]. В результате синтеза полимеров в качестве акцептора-катализатора применяли триэтиламин или пиридин.



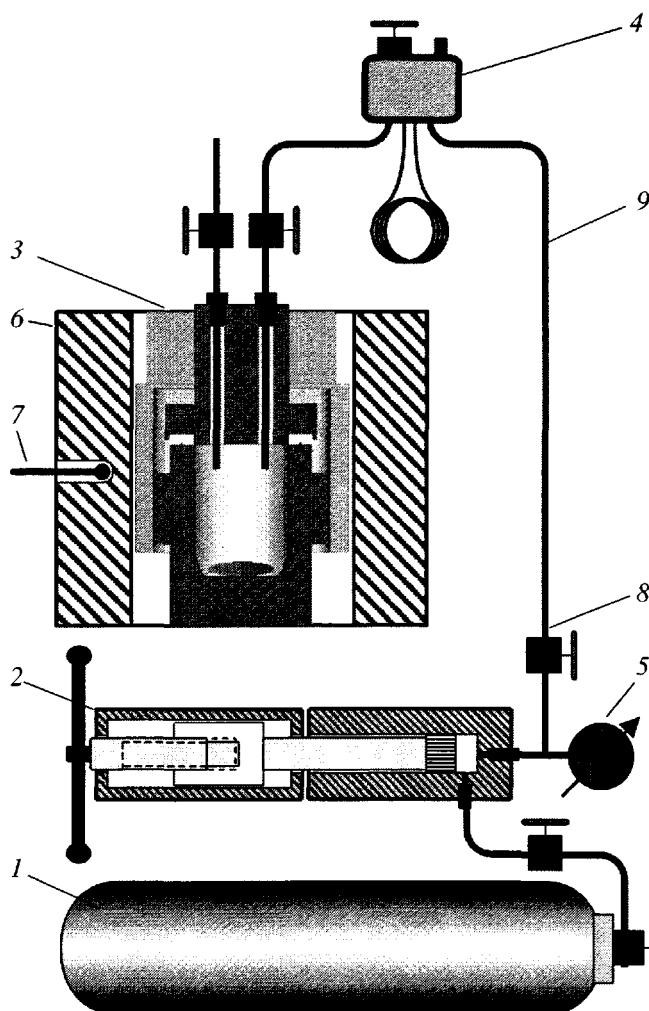
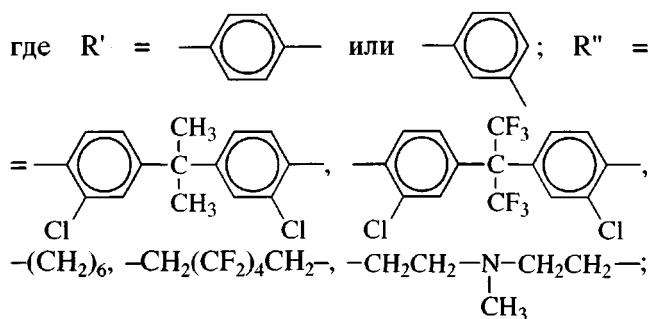


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с CO_2 , 2 – цилиндрический пресс, 3 – реактор, 4 – петлевой кран, 5 – манометр, 6 – нагреватель, 7 – термопара, 8 – игольчатый кран, 9 – капилляр.



R_3N – триэтиламин или пиридин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидриды терефталевой (**ДХАТК**) и изофталевой кислот (**ДХАИК**), 3,3'-дихлор-4,4'-

дигидроксидифенил-2,2-пропан (**ДХД**), гексаметиленгликоль (**ГМГ**), триэтиламин, пиридин очищали по описанным методикам, их константы соответствовали литературным данным [6–9].

2,2',3,3',4,4',5,5'-октафтогександиол (**ОФГД**) и N-метилдиэтаноламин (**МДЭА**) фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Синтез 3,3'-дихлор-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-гексафтторпропана (**ГФДХД**) проводили по следующей методике. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капилляром для подачи аргона и отводной трубкой, соединенной со склянкой Дрекселя, содержащей раствор едкого натрия для поглощения выделяющихся газов, загружали 8 г (0.0238 моля) 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-гексафтторпропана (**ГФД**) в 60 мл CCl_4 , 0.09 г (0.0012 моля) сульфида натрия и 12.85 г (0.0952 моля) хлористого сульфурила. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 60°C и перемешивали 3 ч, затем температуру поднимали до 75°C и продолжали перемешивание 30 ч. Реакционную смесь выливали в чашки Петри и упаривали четыреххлористый углерод при комнатной температуре. Продукт реакции дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана в присутствии активированного угля. Получили 6.27 г (67%) **ГФДХД** в виде белого порошка с $T_{\text{пл}} = 117\text{--}118^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 43.90; H 1.89; Cl 17.46; F 28.00.

Для $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_6\text{Cl}_2$

вычислено, %: C 44.44; H 1.98; Cl 17.53; F 28.15.

Установка для получения сверхкритического CO_2 и реактор для синтеза полимеров представлены на рис. 1. Реактор после загрузки дихлорангидрида и диола герметизировали, продували потоком CO_2 , нагревали до рабочей температуры и с помощью ручного цилиндрического пресса фирмы “High Pressure Equipment” создавали рабочее давление. Затем под давлением CO_2 в реакционную смесь при перемешивании на магнитной мешалке из петлевого крана вводили акцептор-катализатор. Смесь реагентов обычно перемешивали магнитной мешалкой. По истечении времени эксперимента реактор разгерметизировали, образовавшийся полимер переносили на фильтр и промывали метанолом или растворяли в хлороформе, раствор отфильтровывали и полимер высаждали в метанол. Продукт сушили на воздухе в

течение суток и затем в вакууме при 20°C в течение нескольких часов.

Логарифмическую вязкость полимеров измели в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г/дл в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. ММ находили методом светорассеяния в хлороформе на фотогониометре фирмы "Fica". Градиент показателя преломления 0.108. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре "Thermo Nexus Nicolet". Растворимость твердых реагентов в сверхкритическом CO₂ определяли методом экстракции 0.5 г вещества, помещенного в пакетик из фильтровальной бумаги, потоком сверхкритического CO₂ в реакторе объемом 25 см³ при 40°C и давлении 100 атм в течение 1 ч, после чего определяли потерю массы образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что результаты неравновесной поликонденсации в растворе зависят от многих факторов, в том числе от растворимости исходных соединений и образующегося полимера в реакционной среде [5]. Поэтому в настоящей работе на первом этапе была определена растворимость некоторых исходных соединений и полимеров в сверхкритическом CO₂. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 (опыты 1 и 3) заметной растворимостью (>30%) в сверхкритическом CO₂ обладают лишь ДХАТК и ГФДХД. Остальные исследованные мономеры и соответствующие сложные полимеры в сверхкритическом CO₂ растворимы плохо или практически не растворимы. Следует отметить, что введение двух атомов хлора или шести атомов фтора в молекулу 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана практически не влияет на растворимость бисфенола в сверхкритическом CO₂, которая составляет всего 3.3–4.3% (табл. 1, опыты 2 и 4). Более того, введение восьми атомов фтора в молекулу бисфенола также мало влияет на его растворимость в сверхкритическом CO₂ (табл. 1, опыты 5 и 6).

Установлено, что пиридин полностью смешивается с сверхкритическим CO₂ [2], тогда как триэтиламин в нем практически не растворим.

Результаты синтеза сложных полимеров акцепторно-катализитической полимерификацией в сверхкритическом CO₂ приведены в табл. 2.

Таблица 1. Растворимость исходных соединений в сверхкритическом CO₂ (40°C, 100 атм, 1 ч)

Опыт, №	Исходное соединение	Растворимость, %
1	ДХАТК	33
2	ДХД	4.3
3	ГФДХД	51.8
4	ГФД	3.3
5	4,4'-Дигидроксидифенилоктрафторбутилметан	2.9
6	Бис-(2-гидроксифенил)-4,4'-диоксиферфордифенил	6.3
7	ГМГ	18.2

Таблица 2. Синтез сложных полимеров акцепторно-катализитической полимерификацией в сверхкритическом CO₂ в присутствии триэтиламина (2.5 моля на 1 моль дихлорангидрида; соотношение мономеров равномольное)

Опыт, №	Исходные мономеры	Время, ч	Температура, °C	η_{sp} , дL/g	Выход, %
1	ДХАТК : ГФДХД	1	40	0.12	80
2	ДХАТК : ГФДХД	3	40	0.14	66
3	ДХАТК : ГФДХД	6	40	0.18	78
4	ДХАТК : ГФДХД	1	100	0.14	59
5	ДХАТК : ГФДХД	6	100	0.10	44
6*	ДХАТК : ГФДХД	1	40	0.17	78
7*	ДХАТК : ГФДХД	6	40	0.29	46
8*	ДХАТК : ГФДХД	6	100	0.24	83
9*	ДХАТК : ГФДХД	6	40	0.16	66
10	ДХАТК : ДХД	1	40	0.09	63
11	ДХАТК : ДХД	1	90	0.14	46
12	ДХАИК : ДХД	1	40	0.07	47
13	ДХАИК : ДХД	4	40	0.08	53
14	ДХАИК : ДХД	1	100	0.14	73
15	ДХАТК : МДЭА	1	40	0.11	12
16	ДХАТК : МДЭА	2	40	0.06	11
17**	ДХАТК : ОФГД	1	40	0.05	57
18**	ДХАТК : ГМГ	1	30	0.12	26
19**	ДХАТК : ГМГ	1	40	0.09	70
20***	ДХАТК : ГМГ : ДХД	1	40	0.13	40

* Акцептор – пиридин; в опыте 9 использовали 5 молей пиридина на 1 моль дихлорангидрида.

** Три моля триэтиламина на 1 моль ДХАТК.

*** Мольные соотношения ДХАТК : ГМГ : ДХД : триэтиламин = 2 : 1 : 1 : 4.

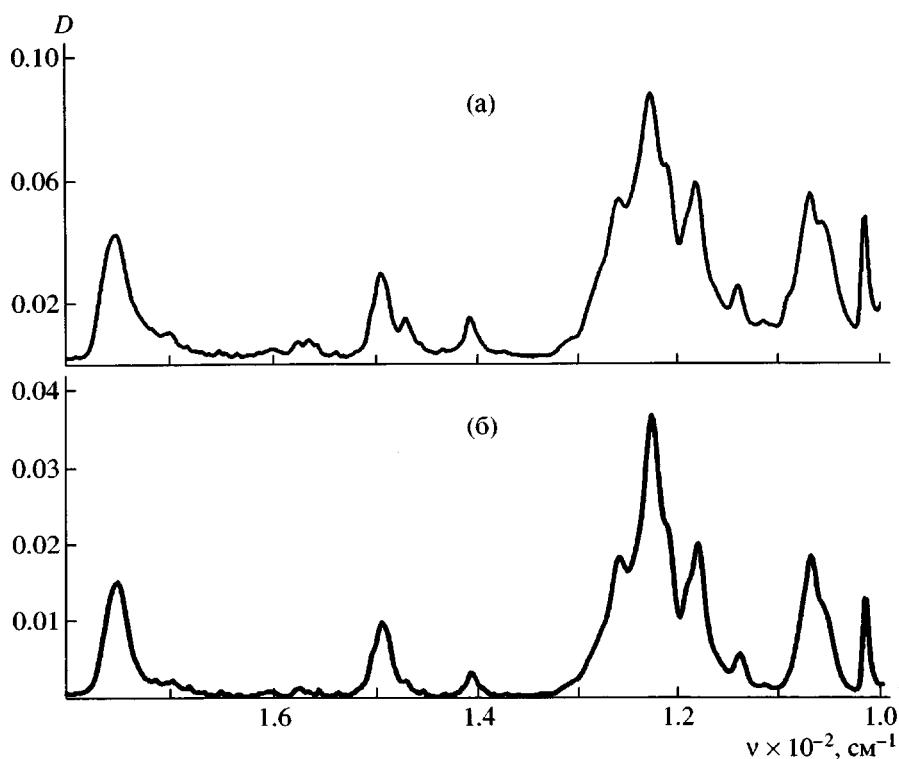


Рис. 2. ИК-спектры сложных полиэфиров на основе ГФДХД и ДХАТК, полученных в сверхкритическом CO_2 (а) (табл. 2, опыт 8) и в дихлорэтане (б).

Как видно, ММ и выход полученных полимеров зависят от растворимости исходных соединений в сверхкритическом CO_2 и условий реакции. Для полиэтерификации частично растворимых мономеров (ДХАТК и ГФДХД) исследовали зависимость логарифмической вязкости и выхода полиарилатов от строения акцептора-катализатора, продолжительности и температуры реакции (табл. 2, опыты 1–9). Замена триэтиламина на растворимый в сверхкритическом CO_2 пиридин приводит к повышению вязкости полимеров; она также возрастает с увеличением продолжительности реакции, но слабо зависит от температуры. В случае пиридина повышение температуры с 40 до 100°C и мольного соотношения пиридин : ДХАТК с 2.5 : 1 до 5 : 1 увеличивает выход полимеров соответственно на 37 и 20%. Образец полиарилата с логарифмической вязкостью 0.24 дL/g (табл. 2, опыт 8) имеет $M_w = 7.6 \times 10^3$.

При использовании в качестве бисфенола ДХД, плохо растворимого в сверхкритическом CO_2 , образуются полиарилаты с меньшими величинами логарифмической вязкости, чем в случае ГФДХД. Подобные результаты получены и для

сложных полиэфиров и сополиэфиров на основе гликолей – МДЭА, ОФГД и ГМГ (табл. 2, опыты 15–20).

ИК-спектры полиарилатов на основе ДХАТК и ГФДХД, полученных акцепторно-катализитической полиэтерификацией в сверхкритическом CO_2 и в органическом растворителе, близки (рис. 2); в частности, они содержат полосы валентных колебаний карбонильных (1755 cm^{-1}) и эфирных групп (1230 cm^{-1}).

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза сложных полиэфиров, в том числе полиарилатов, неравновесной полиэтерификацией в среде сверхкритического CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 543.
2. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice / Ed. by McHugh M.A., Krukonis V.J. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
3. Burke A.L.C., Givence R.D., Jikei M. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 468.

4. Burke A.L.C., Maier G., DeSimone J.M. // Polym. Mater. Sci. 1996. V. 74. P. 248.
5. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
6. Салаэкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064.
7. Brown H.C., Zweifel G. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 5832.
8. Коршак В.В., Виноградова С.В., Васнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1329.
9. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т. 3. С. 107.

Synthesis of Polyesters by Acceptor-Catalyzed Polyesterification in Supercritical Carbon Dioxide

**E. E. Said-Galiev, Yu. N. Leonov, V. A. Vasnev, G. D. Markova,
R. A. Vinokur, L. N. Nikitin, and A. R. Khokhlov**

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

Abstract—Polyesters (including polyarylates) were first synthesized by the method of nonequilibrium polycondensation in supercritical carbon dioxide. Using acceptor-catalyzed polyesterification of dicarboxylic acid dichlorides with diols as an example, it was shown that the intrinsic viscosity and the yield of polymers are affected by the solubility of the reactants in supercritical carbon dioxide, the nature of an acceptor catalyst (a tertiary amine), reaction temperature and time. An increase in the reactant solubility and the reaction time leads to higher viscosity (up to 0.29 dl/g) and yield (up to 83%) of polymers.