

УДК 541.64:542.954:546.264-31

## СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТСИЛОКСАНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА<sup>1</sup>

© 2008 г. А. И. Стаханов, Э. Е. Саид-Галиев, Б. А. Измайлов,  
В. А. Васнев, А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова

Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.05.2007 г.  
Принята в печать 26.07.2007 г.

Исследовано взаимодействие сополи(4,4'-изопропилиден-2,2'-диметилдифенилен)тереизофталата с 3-аминопропилтриэтиоксисиланом в сверхкритическом диоксиде углерода при давлении 150 атм и температуре 100°C. Установлено, что в указанных условиях протекает аминолиз сложноэфирных связей сополиарилата с образованием силоксанодержащих амидов, взаимодействие которых с фенольными группами макромолекул и влагой приводит к появлению нерастворимой сополиарилатсилоксановой фракции. Под действием влаги в растворимой фракции сополимера за счет согидролиза этиоксисилановых групп также формируются трехмерные структуры, содержащие полиарилатные и полисилоксановые фрагменты. Образование силоксановой сетки влияет на свойства полимеров, в частности, при термомеханических испытаниях деформируемость образца при 250°C уменьшается с 80 до 15%, а при термических испытаниях величина коксового остатка при 725°C увеличивается в 2 раза по сравнению с образцом исходного полиарилата.

Одним из направлений в “зеленой химии” полимеров является получение смесей линейных полимеров, полу- и взаимопроникающих сеток путем диффузии мономеров и инициаторов из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода в полимерные матрицы с последующей полимеризацией или поликонденсацией [1].

Это направление в органических растворителях ранее развивалось школой Ю.С. Липатова. Метод дает возможность существенно понижать несовместимость полимеров и получать композиты с градиентными по толщине физико-химическими и механическими свойствами [2, 3]. Вязкость сверхкритического CO<sub>2</sub>, близкая к газу [4], и размер молекулы (0.4 нм) обеспечивают ему высокий коэффициент самодиффузии ( $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с) и диффузии в другие материалы ( $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с) [5], что на ~ 2 порядка превышает аналогичную величину для обычных органических растворителей. Поэтому сверхкритический CO<sub>2</sub> обеспечивает

высокую скорость массопередачи и является прекрасным транспортным средством для введения различных функциональных добавок в полимеры. При этом глубина диффузии добавок в полимерные матрицы значительно выше, чем из органических растворителей. К настоящему времени для синтеза поликонденсационных полимеров в сверхкритическом CO<sub>2</sub> уже использованы реакции поликонденсации, дегидрополиконденсации, переэтерификации [1], полиэтерификации [6], полициклоконденсации [7].

В последние годы повышенное внимание привлекают исследования, связанные с возможностью создания сшитых полимерных материалов на основе синтетических или природных полимеров. Интерес к подобным системам связан с возможностью придания им заданной устойчивой формы, что необходимо для нужд микролитографии, полимеров медицинского назначения, создания мембран с определенными размерами пор, стабильных полимерных покрытий и других целей. Для получения сшитых полимеров могут быть использованы полимеры с функциональными боковыми группами, например с оксирановыми циклами или двойными связями, которые под-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33046).

E-mail: stakh@rambler.ru (Стаханов Андрей Игоревич).

Выход и термические характеристики нерастворимых полимеров\*, полученных обработкой полимера ДВ 3-аминопропилтриэтиоксисиланом в сверхкритическом  $\text{CO}_2$

Количество АПТС, мол. % на осново-моль полимера ДВ	Выход, %	Масса коксового остатка при 725°C, %
0	0	30
2	0	30
5	12	35
10	20	40
20	25**	60

\* Полимеры не растворимы в хлороформе, тетрахлорэтане, *m*-крезоле, *o*-хлорфеноле, ДМФА, трифтормукусной кислоте и гексафторизопропаноле.

\*\* По данным элементного анализа в полимере ДВ–АПТС (20 мол. %) содержится 1.49% кремния.

действием сшивающих агентов образуют трехмерные структуры, причем одним из условий успешного формирования таких материалов является необходимость равномерного распределения сшивающего агента по всему объему модифицируемого полимера. Для этого необходима его эффективная диффузия в матрицу сшиваемого полимера, которую и промотирует сверхкритический  $\text{CO}_2$ .

В настоящей работе предложено использовать новый принцип формирования трехмерных полимерных структур (мономер образует сетку, предварительно диффундируя и полимеризуясь в матрице, с частичным участием цепей самой матрицы). В основе принципа лежит использование реакции аминолиза сложноэфирной связи полимера в сверхкритической среде. Поскольку кремнийсодержащие соединения, как правило, хорошо растворимы в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  [8], в качестве низкомолекулярного реагента был выбран 3-аминопропилтриэтиоксисилан (**АПТС**), который за счет взаимодействия с полимерной матрицей и последующего согидролиза этоксисилановых групп может приводить к формированию сшитых структур. В качестве полимерной матрицы использовали хорошо растворимый в органических растворителях (например, в хлороформе) пленкообразующий сополи(4,4'-изопропилиден-

2,2'-диметилдифенилен)тереизофталат (полимер **ДВ**), не растворимый в АПТС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер ДВ с  $M_w = 80 \times 10^3$  г/моль (ММ звена 334) получали акцепторно-катализитической сополимерификацией эквимольной смеси хлорангидридов тере- и изофталевой кислот с 4,4'-дифенилпропаном в присутствии триэтиламина [9]. Модификацию полимеров АПТС ( $M = 221$ ) проводили в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  (ГОСТ 8050-85), чистота 99–99.7%, содержание влаги 0.001%) при давлении 150 атм и температуре 100°C в течение 10 ч по следующей общей методике. В металлический реактор объемом 20 см<sup>3</sup>, снабженный магнитной мешалкой в тефлоновой оболочке, помещали 0.4 г порошкообразного полимера, после чего реактор герметизировали, продували  $\text{CO}_2$ , помещали в силиконовую баню, установленную на магнитной мешалке марки "RCT basic" фирмы "IKA WERKE", нагревали до 100°C и с помощью ручного цилиндрического пресса фирмы "High Pressure Equipment" создавали давление 150 атм. Затем под давлением  $\text{CO}_2$  в реакционную смесь при перемешивании из хроматографического петлевого крана вводили 3-аминопропилтриэтиоксисилан, взятый в количестве 2, 5, 10 или 20 мол. % по отношению к исходному сополиарилату. После проведения реакции давление сбрасывали, реактор разгерметизировали, содержимое переносили в аппарат Сокслета и экстрагировали хлороформом в течение 6–8 ч для удаления непрореагировавших исходных соединений. Гель-фракцию полимера высушивали в вакууме в течение 5 ч при 80°C. Полученные результаты приведены в таблице. Растворимую в хлороформе фракцию выделяли из фильтрата отгонкой растворителя на роторном испарителе.

В контрольном опыте модификацию порошкообразного полимера ДВ в присутствии 20 мол. % 3-аминопропилтриэтиоксисилана проводили в *n*-гексане при перемешивании и температуре ~100°C в течение 10 ч в атмосфере аргона. По окончании реакции полученный полимерный продукт обрабатывали в аппарате Сокслета хлороформом.

Полимерные образцы исследовали методами ИК-спектроскопии (в таблетках с KBr) на Фурье-

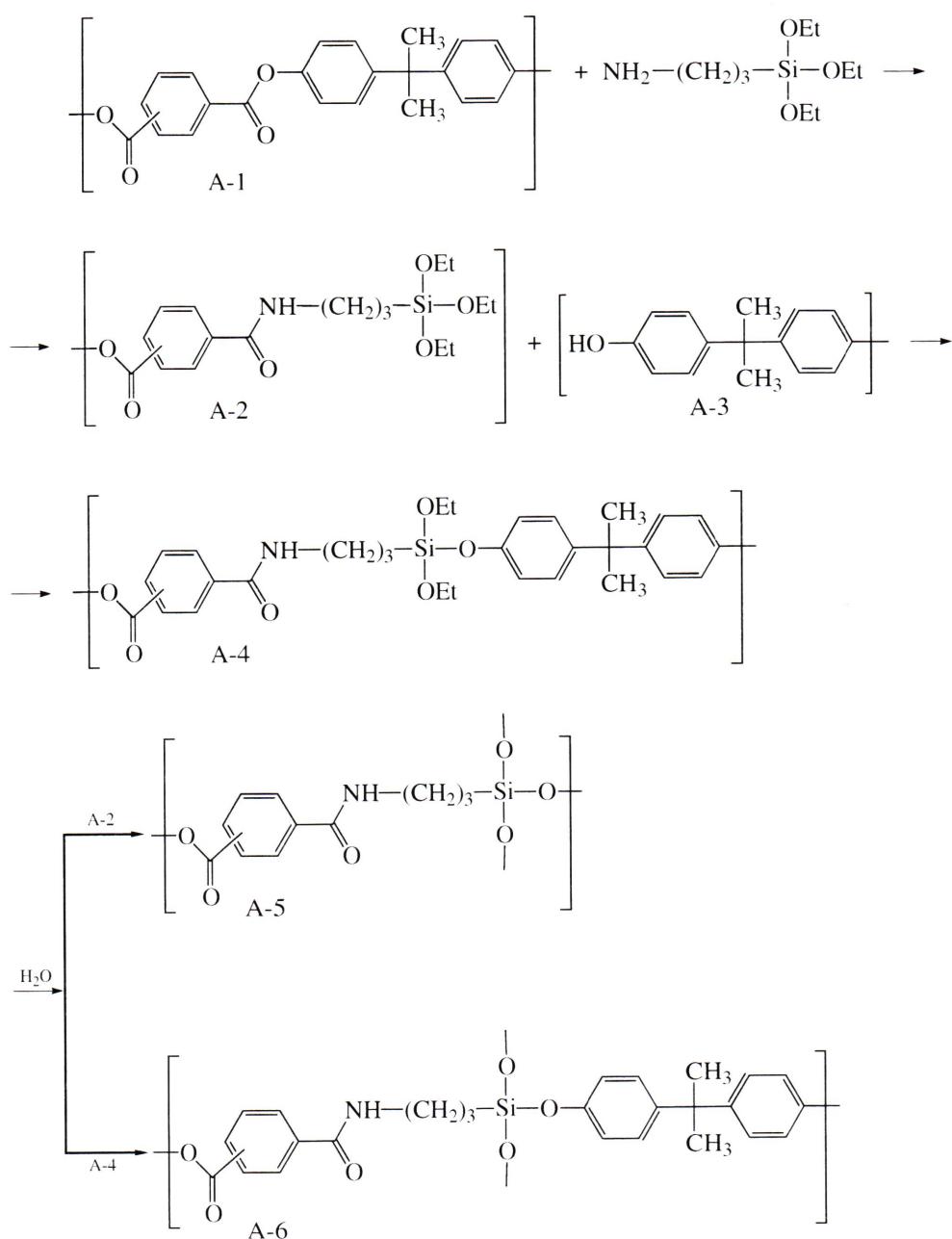
спектрометре “Thermo Nexus Nicoll”, динамического ТГА на воздухе при скорости нагревания 5 К/мин на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) и ТМА на приборе УИП-70М при давлении 0.08 МПа и скорости нагревания 2.0 К/мин.

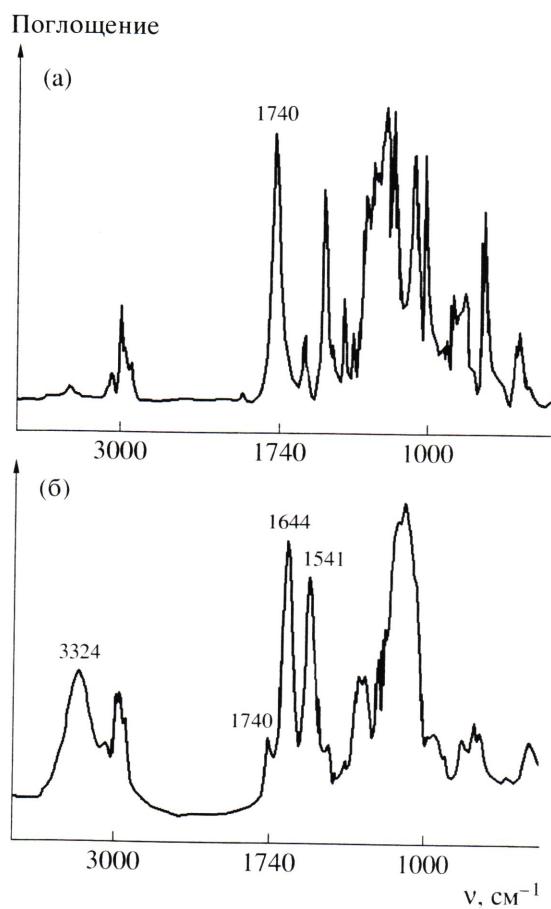
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Можно было предположить, что АПТС при нагревании в сверхкритическом CO<sub>2</sub> будет взаимодействовать со сложноэфирными связями полимера ДВ (A-1 на схеме), что за счет реакции

аминолиза приведет к образованию амидных (A-2) и фенольных (A-3) групп. Было найдено, что после нагревания реакционной смеси в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при давлении 150 атм и температуре 100°C в течение 10 ч образуется не растворимая в органических растворителях фракция полимера, выход которой зависит от количества АПТС (таблица).

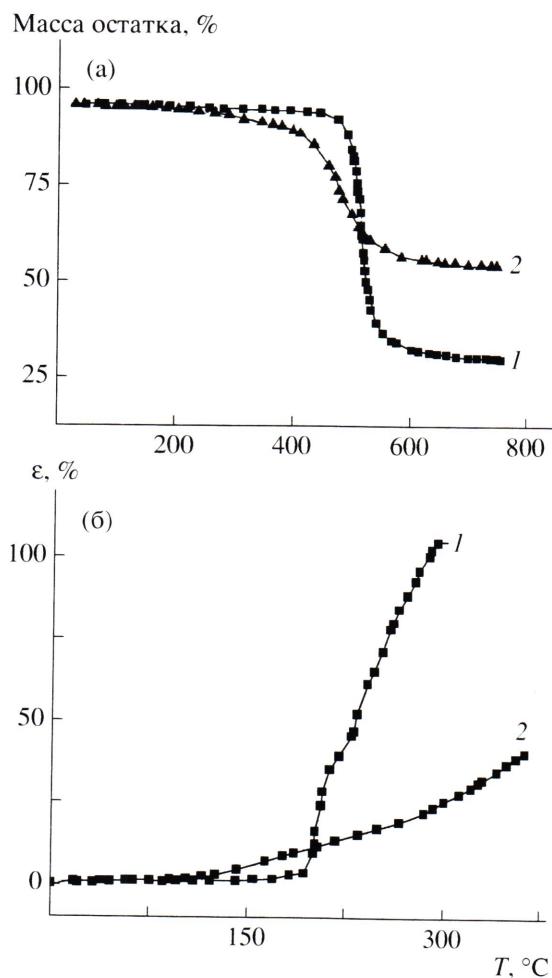
Предполагаемая схема реакции аминолиза сложноэфирной группы полиарилата ДВ 3-аминопропилтриэтилосиланом приведена ниже.





**Рис. 1.** ИК-спектры исходного полимера ДВ (а) и нерастворимого модифицированного полимера ДВ после обработки АПТС, взятым в количестве 20 мол. % (б).

Сравнение ИК-спектров полимера ДВ и полученных нерастворимых полимеров (рис. 1) показало, что под действием АПТС уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1739–1745 см<sup>-1</sup>, соответствующей сложноэфирной связи, и появляются три новые полосы в области 1644, 1541 и 3324 см<sup>-1</sup>, отвечающие образованию  $\nu_{\text{C=O}}$  (Амид I),  $\delta_{\text{NH}}$  (Амид II) и  $\nu_{\text{NH}}$  ассоциированной амидной группы, причем их интенсивность возрастает с увеличением количества АПТС. В ИК-спектре нерастворимого полимера наблюдаются полосы поглощения 1000–1100 см<sup>-1</sup>, относящиеся к силоксановым группам (А-2). Наличие полос  $\nu_{\text{C=O}}$  (Амид I),  $\delta_{\text{NH}}$  (Амид II) и  $\nu_{\text{NH}}$  ассоциированной амидной группы позволяет предположить, что на первом этапе происходит гетеролитический разрыв сложноэфирной связи полимера в результате реакции аминолиза, приводящий к образованию соединений А-2 и



**Рис. 2.** Кривые ТГА (а) и термомеханические кривые исходного полимера ДВ (1) и нерастворимого модифицированного полимера ДВ после обработки АПТС, взятым в количестве 20 мол. % (2) (б).

А-3. Можно предположить, что при взаимодействии этоксисиланов (А-2) с концевыми фенольными группами (А-3) образуется силаносодержащий полимер (А-4). Последующая реакция полимеров А-2 и А-4 с фенольными концевыми группами и со следами влаги реакционной среды и воздуха (в процессе синтеза и после его окончания) приводит к формированию трехмерных структур А-5 и А-6, не растворимых в органических растворителях, таких как хлороформ, *m*-крезол, ДМФА. По результатам элементного анализа нерастворимый полимер, полученный с 20 мол. % АПТС, содержит 1.49% кремния (1 молекула АПТС на 8 звеньев полиарилата), что наряду с данными ИК-спектров является дополнительным подтверждением предложенной выше схемы.

Растворимая фракция полимера после испарения растворителя на воздухе лишь частично растворяется в хлороформе и по данным ИК-спектроскопии также содержит амидные и силоксановые группы. Эта фракция после выдерживания на воздухе в течение месяца полностью теряет растворимость, по-видимому, за счет гидролиза этоксисилановых групп и последующего образования сшитого полимера за счет силоксансодержащих групп.

Образование силоксановой сетки заметно влияет на термические свойства полимеров. Так, по данным ТМА, при 250°C деформация нерастворимой фракции для образца, полученного с 20 мол. % АПТС, составляет ~15%, тогда как исходный полимер ДВ при этой температуре деформируется на 80% (рис. 2а). С уменьшением исходного количества АПТС с 20 до 2 мол. % деформация образцов при 250°C возрастает с 15 до 80%.

Образование силоксановой сетки влияет на результаты ТГА. С увеличением количества АПТС с 2 до 20 мол. % заметно повышается выход коксового остатка, который при 725°C составляет 30 и 60% (рис. 2б, таблица). Такой результат может быть связан с образованием термостойких кремнийсодержащих продуктов деструкции, масса которых зависит от количества АПТС.

Преимущество проведения модификации полимеров АПТС в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> было показано на примере попытки проведения

аналогичного синтеза при ~100°C в *n*-гептане, в котором, как и в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, растворим АПТС и нерастворим полимер ДВ. Установлено, что после проведения реакции с 20 мол. % АПТС в течение 10 ч гель-фракции не образуется. Этот результат подтверждает широкие возможности модификации полимеров в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendal J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 4. P. 543.
2. Сергеева Л.М., Горбач Л.А. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 367.
3. Xinhua Dai, Zhimin Liu, Buxing Han, Guangying Yang, Xiaoli Zhang, Jun He, Jian Xu, Minglong Yao // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 10–11. P. 626.
4. Johnston K. // Kirk-Oliver Encyclopedia of Chemical Technology / Ed. by Grayson M., Eckroth D. New York: Wiley, 1984. Suppl.
5. Соболь Э.Н., Баграташвили В.Н., Соболь А.Э., Хоудл С.М. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 6. С. 777.
6. Said-Galiyev E.E., Leonov Ю.H., Vasnev B.A., Markova Г.D., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Kireev V.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. // J. Supercritical Fluids. 2003. V. 27. P. 121.
7. McHugh M.A., Krukonis V.J. // Supercritical Fluid Extraction. Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 2nd edn, 1994.
9. Виноградов С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.

## Synthesis of Poly(arylate-siloxane)s in Supercritical Carbon Dioxide

A. I. Stakhanov, E. E. Said-Galiev, B. A. Izmailov, V. A. Vasnev, and A. R. Khokhlov

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

e-mail: stakh@rambler.ru

**Abstract**—The reaction between poly(4,4'-isopropylidene-2,2'-dimethylphenylene (tere)isophthalate) copolymer and 3-aminopropyltriethoxysilane was investigated in supercritical carbon dioxide at 150 atm and 100°C. It was found that ester bonds in the copolyarylate undergo aminolysis under the above conditions to give rise to the formation of siloxane-containing amides, whose interaction with phenol groups of the macromolecules and moisture affords an insoluble poly(arylate-*co*-siloxane) fraction. Under the action of moisture, three-dimensional structures containing polyarylate and polysiloxane fragments are also formed in the soluble fraction of the copolymer via the combined hydrolysis of ethoxysilane groups. The formation of the siloxane network affects the properties of the polymers. In particular, thermomechanical and thermal tests showed that sample deformation at 250°C decreases from 80 to 15% and the carbon residue at 725°C increases twofold, as compared to an initial polyarylate sample.