

УДК 541.64:542.954

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ГОМО- И СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОФИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В БОКОВЫХ ОТВЕТВЛЕНИЯХ¹

© 2011 г. А. Н. Рябев, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова, Л. И. Комарова,
В. В. Казанцева, Т. П. Брагина, А. С. Ткаченко

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

Поступила в редакцию 02.06.2010 г.

Принята в печать 06.10.2010 г.

Взаимодействием боковых реакционноспособных карбоксильных групп полиариленэфиркетонатов с монометилвыми эфирами полиэтиленгликоля синтезированы гребнеобразные полиариленэфиркетонаты, содержащие гидрофильные фрагменты в боковых цепях макромолекул. Пленки полученных полимеров обладают разрывной прочностью до 89 МПа и относительным удлинением при разрыве до 340%. Гребнеобразные полиариленэфиркетонаты набухают в воде, а некоторые из них растворимы в этаноле и метаноле.

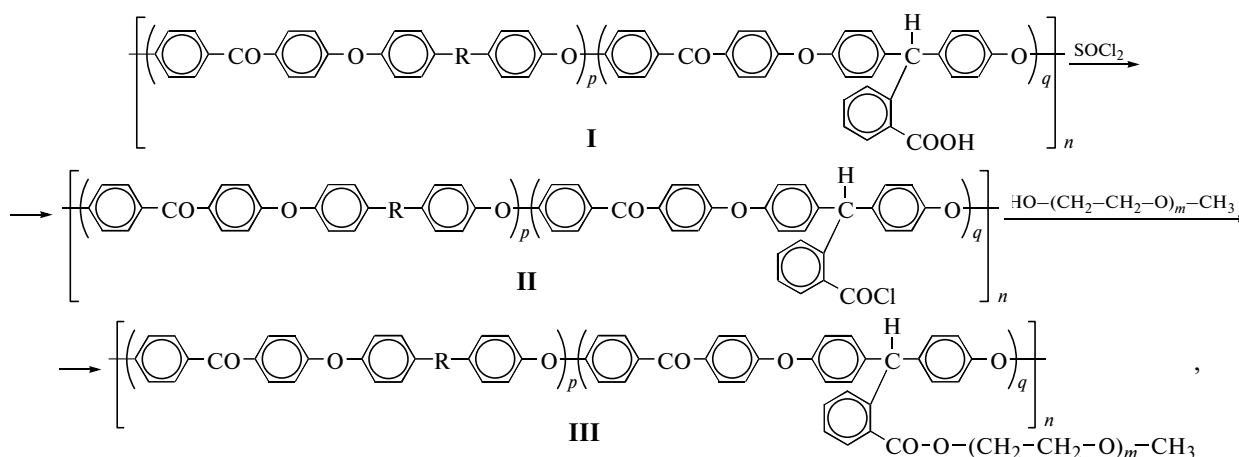
Благодаря комплексу ценных свойств полиариленэфиркетонаты (ПАЭК) находят широкое применение в различных областях науки и техники, а также производятся в промышленном масштабе в некоторых странах [1, 2]. Одним из направлений в химии этого класса полимеров является модификация их свойств путем химических превращений [3–6], в том числе синтез привитых и гребнеобразных полимеров, которые могут найти применение, в частности, в качестве материалов, обладающих жидкокристаллическими свойствами.

Ранее несколькими группами ученых были получены гребнеобразные ПАЭК, включающие

различные гидрофобные фрагменты в боковых ответвлениях [7–11]. В данной статье впервые представлены результаты исследования синтеза и некоторых свойств гребнеобразных ПАЭК, содержащих достаточно протяженные гидрофильные фрагменты в боковых ответвлениях макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гребнеобразные гомо- и сополиариленэфиркетонаты синтезировали в соответствии со схемой:

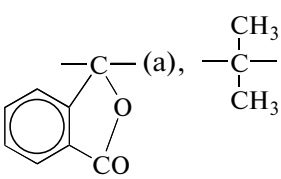
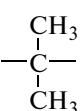


¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00746-а, 10-03-00648-а) и Президиума РАН (код проекта 7П).

E-mail: ryabev@ineos.ac.ru (Рябев Андрей Николаевич).

Таблица 1. Элементный состав гребнеобразных гомополиариленаэфиркетонов III ($p/q = 0/1$)

M_n исходного МПЭГ	Найдено, %		Вычислено, %	
	С	Н	С	Н
550	68.68	6.54	66.91	6.97
750	66.18	6.79	65.12	7.29
1100	63.37	7.75	62.74	7.7
2000	58.90	8.36	59.70	8.24
5000	56.27	8.85	56.88	8.74

где R =  (а),  (б); $p : q = 0 : 1$ ($m \sim 12, 16, 24, 45$ и 113) и $0.9 : 0.1$ ($m \sim 45$ и 113).

Растворимые гребнеобразные гомополимеры III ($p : q = 0 : 1$) были синтезированы при использовании в качестве реакционной среды 1,2,4-трихлорбензола, более эффективного азеотропообразователя и более высококипящего растворителя по сравнению с дихлорэтаном. Очистку монометилового эфира полиэтиленгликоля (МПЭГ) от примеси воды проводили азеотропной отгонкой смеси органического растворителя (реакционной среды) с водой непосредственно перед синтезом в реакционной колбе. В отличие от этого успешного варианта синтеза химические превращения при использовании в качестве растворителя дихлорэтана приводят к образованию нерастворимых продуктов. Это, по-видимому, обусловлено недостаточно полным удалением воды из МПЭГ (отрицательное влияние воды на результаты поликонденсации рассмотрено нами ранее в работе [11]).

Строение полученных гомополимеров III ($p : q = 0 : 1$) подтверждено данными элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии (рис. 1). На ИК-спектрах полимеров наблюдается смещение полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$, исчезновение широкой полосы в области $3000-3200 \text{ см}^{-1}$, связанное с отсутствием незамещенных групп $-\text{COOH}$ в модифицированных полимерах, а также появление новых полос в области $2870-2886 \text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ полиэтиленгликоля. Интенсивность полос поглощения валентных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ возрастает при увеличении длины боковых заместителей в полимере.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что значения $\eta_{\text{пр}}$ исходных и модифицированных ПАЭК незначительно отличаются друг от друга, но в то же время в результате химической модификации наблюдается ожидаемое существенное увеличение ММ полимеров. Например, в случае ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$), полученного на основе МПЭГ-750, ММ модифицированного образца составляет 69×10^3 по сравнению с ММ исходного ПАЭК I, равной 288×10^2 .

Некоторые физико-механические свойства исходных и модифицированных полимеров представлены в табл. 3. Введение в ПАЭК длинных боковых гидрофильных групп приводит к образованию полимеров с невысокой теплостойкостью. Основной вклад в понижение теплостойкости полимеров вносят боковые гидрофильные фрагменты, поэтому температура начала размягчения ($T_{\text{н.р}}$) для ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$), IIIа ($p : q = 0.9 : 0.1$) и IIIб ($p : q = 0.9 : 0.1$), как правило, не превышает 65°C . По этой же причине в случае модифицированных полимеров по сравнению с исходными гомо- и сополимерами резко уменьшается прочность пленок при испытаниях на разрыв $\bar{\sigma}_p$, рассчитанная на начальное сечение образца, но

Таблица 2. ММ исходных полимеров и ПАЭК, полученных путем химических превращений

ПАЭК	M_n МПЭГ	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМАА), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$ (CHCl_3)	$\eta_{\text{пр}}$ (CHCl_3), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$ (CHCl_3)
		исходный ПАЭК		модифицированный ПАЭК	
III ($p : q = 0 : 1$)	550	0.56	40.7*	0.64	79(81.3*)
	750	0.45	28.8*	0.56	69*
	1100	0.46	—	1.98	—
	2000	0.46	—	0.59	—
	5000	0.56	40.7*	0.76	451
IIIа ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.65	52.2	0.67	98
	5000	0.65	52.2	0.69	100
IIIб ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.51	—	0.57	—
	5000	0.51	36.6	0.53	120

* ММ измеряли в ТГФ.

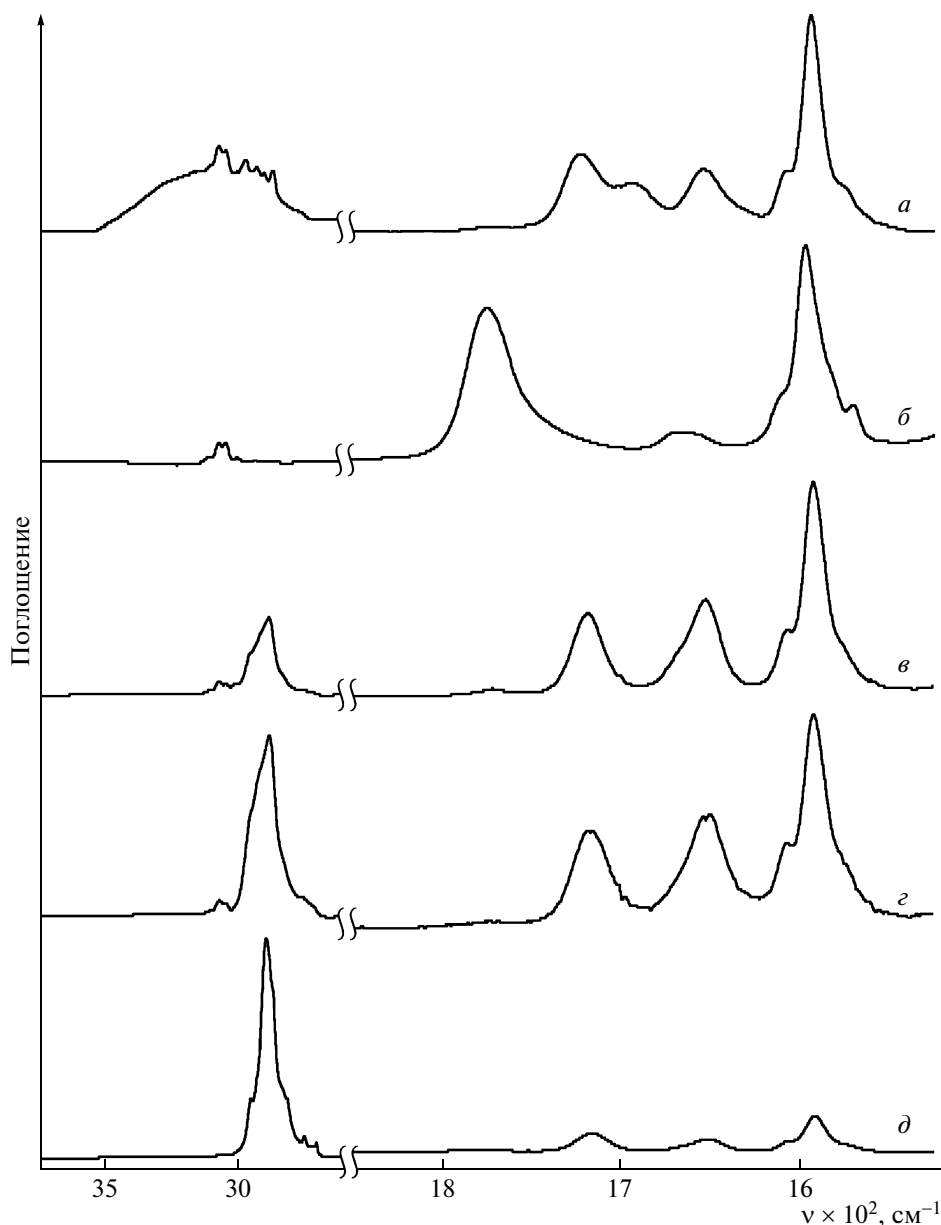


Рис. 1. ИК-спектры полимеров ПАЭК I ($p : q = 0 : 1$) (а), ПАЭК II ($p : q = 0 : 1$) (б), ПАЭК на основе полимера II ($p : q = 0 : 1$) и МПЭГ с $M_n = 550$ (в), 1100 (г) и 5000 (д).

при этом возрастает относительное удлинение при разрыве $\bar{\epsilon}_p$ (пленки модифицированных полимеров становятся менее прочными, но более пластичными). При использовании в синтезе гребнеобразных полимеров МПЭГ с $M_n = 1100$, 2000 и 5000 получены полимеры, характеризующиеся наличием кристаллической фазы полиэтиленгликоля [12], влияние которой затрудняет получение пленок гребнеобразных ПАЭК методом полива на подложку.

Все полимеры растворимы в *m*-крезоле, бензиловом спирте, ДМАА и ДМФА, *N*-МП, пиридине и пиперидине, ТГФ, 1,4-диоксане и циклогекса-

ноне. Благодаря наличию боковых гидрофильных групп гребнеобразные гомополиариленафиркетоны набухают в воде, при этом степень набухания α составляет для ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$) на основе МПЭГ-550, МПЭГ-750 и МПЭГ-1100 – 0.16, 0.23 и 1.49 соответственно. ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$) на основе МПЭГ-1100 обладают растворимостью в этаноле, а ПАЭК III ($p : q = 0 : 1$) на основе МПЭГ-1100, МПЭГ-2000 и МПЭГ-5000 растворимы в метаноле и CCl_4 , что является нехарактерным для различных гомо- и сополиариленафиркетонов с боковыми функциональными

Таблица 3. Физико-механические свойства исходных и модифицированных гомо- и сополиариленэфиркетонатов

ПАЭК	M_n МПЭГ	$\eta_{пр}$ модифицированного ПАЭК (CHCl ₃), дл/г	$\eta_{пр}$ исходного ПАЭК (ДМАА), дл/г	$T_{н.р}$, °C	$\bar{\sigma}_p$, МПа	$\bar{\epsilon}_p$, %	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
I ($p : q = 0 : 1$)	—	—	0.45	210	100	12	1.9
III ($p : q = 0 : 1$)	550	0.64	0.56	35	24	340	4
	750	0.56	0.45	25	20	340	3.9
	1100	1.98	0.46	5	—	—	—
	2000	0.59	0.46	45	—	—	—
	5000	0.76	0.56	60	—	—	—
Ia ($p : q = 0.9 : 0.1$)	—	—	0.65	230	89	45	2.1
IIIa ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.67	0.65	65	35	60	1.3
	5000	0.69	0.65	60	—	—	—
IB ($p : q = 0.9 : 0.1$)	—	—	0.51	170	85	180	2.0
IIIb ($p : q = 0.9 : 0.1$)	2000	0.57	0.51	—	49	300	1.0
	5000	0.53	0.51	55	—	—	—

группами и без них [13, 14], а также для модифицированных ПАЭК [11].

Таким образом, путем проведения химических превращений были синтезированы новые гребнеобразные гомо- и сополиариленэфиркетоны, содержащие гидрофильные группы в боковых ответвлениях макромолекул, и исследованы их свойства (M_n , $T_{н.р}$, прочность пленок полимеров при испытаниях на разрыв и качественная растворимость в ряде органических растворителей).

Разработанный синтетический подход позволяет получать полиариленэфиркетоны, обладающие комплексом интересных и полезных свойств. Комплекс необычных свойств этих полимеров может быть достигнут благодаря сочетанию фрагментов основной полимерной цепи, состоящей из жесткоцепных ароматических элементов (для них характерна аморфная структура и $T_{н.р}$ от 170 до 230°C), с фрагментами боковых ответвлений, представляющих собой алифатические гидрофильные гибкоцепные структуры (для них характерна кристаллическая структура и невысокая $T_{пл}$). При этом создается возможность различных вариантов растворимости при необычных сочетаниях растворителей (например, растворимость полимера в растворителях, селективных только по отношению к боковым фрагментам), а также комплексообразования боковых фрагментов с различными ионными структурами (не только протоны, но и соли металлов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомо- и сополиариленэфиркетоны, содержащие боковые карбоксильные реакционноспособные группы, получали по методике, подробно описанной в работах [14, 15].

Синтез ПАЭК, содержащих боковые реакционноспособные хлорангидридные группы, осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [11].

Синтез гребнеобразных гомо- и сополимеров на основе ПАЭК, содержащего боковую хлорангидридную группу, и МПЭГ проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, капельной воронкой, системой для азеотропной отгонки и помещенной в масляную баню. Мольное соотношение реагентов II ($p : q = 0 : 1$) : МПЭГ : пиридин = 1 : 1.3 : 1.1. В качестве примера приведен синтез ПАЭК на основе полимера II ($p : q = 0 : 1$) и МПЭГ с $M_n = 550$. В колбу, предварительно продуваемую аргоном, загружали 2.86 г (0.0052 моля) МПЭГ-550, 70 мл 1,2,4-трихлорбензола, а затем полученный раствор перемешивали в токе аргона при постепенном подъеме температуры в бане (~1.0 ч) до 245°C. После отгонки (в течение 1.5 ч) 50 мл азеотропной смеси 1,2,4-трихлорбензол-вода реакционную массу охлаждали до 50°C (~1.0 ч). Затем при активном перемешивании прикапывали последовательно растворы 2.07 г (0.004 моля) хлорангида полимера II ($p : q = 0 : 1$) (в 20 мл обезвоженного 1,2,4-трихлорбензола) и 0.35 мл (0.0044 моля) пиридина (в 5 мл обезвоженного 1,2,4-трихлорбензола). Продолжительность синтеза при 50°C составила 7 ч. По окончании процесса в реакционную массу добавляли 50 мл хлороформа, 2 мл метанола и выдерживали 12 ч при комнатной температуре для этерификации непрореагировавших хлорангидридных групп. Раствор полимера отфильтровывали через фильтр Шотта и осаждали в гексан при объемном соотношении раствор полимера : гексан = 1 : 6, после чего порошок полимера промывали

2 раза гексаном. Далее модифицированные сополимеры, а также гомополимеры, полученные на основе МПЭГ-550, 750 и 5000, промывали 12 раз метанолом; гомополимеры на основе МПЭГ-2000 промывали 8 раз смесью этанол : серный эфир (при соотношении растворителей 1 : 1) и 4 раза этанолом; гомополимеры на основе МПЭГ-1100 6 раз промывали водой и затем столько же раз смесью воды с этанолом при объеме соотношения 3 : 1. Синтезированные полимеры сушили в вакууме при 25°C/1 мм рт. ст. в течение 96 ч. Выход полимера на основе МПЭГ-550 составил 3.50 г, $\eta_{\text{пр}} = 0.64$ дл/г (CHCl_3).

Значения приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ измеряли в ДМАА или хлороформе при 25°C при концентрации 0.05 г полимера в 10 мл растворителя на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.60 мм.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Magna-IR-750” Nicolet в области 4000–400 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Обработку спектров проводили с использованием входящей в обеспечение прибора компьютерной программы OMNIC.

Величину M_w определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузомере “Fica” при 25°C и длине волн $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете, используя двойную экстраполяцию по Зимму (растворители ДМАА, ТГФ, хлороформ). Калибровку прибора осуществляли по бензолу. На рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой вычислили $dn/dc = 0.248$.

Пленки полимера получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл хлороформа на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили по режиму, приведенному в методиках синтеза соответствующих полимеров.

Температуру начала размягчения полимеров оценивали термомеханическим методом по методике, описанной в работе [16]. Скорость нагревания 1.5 град/мин, нагрузка 0.1 МПа.

Физико-механические исследования пленок осуществляли на динамометре типа “Поляни”;

использовали образцы размером $36 \times 2.15 \times (0.08 - 0.10)$ мм.

Степень набухания полимеров α в воде определяли, выдерживая навеску ПАЭК в дистиллированной воде при 20°C в течение недели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
2. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
3. Fritsch D., Vakhtangishvili L., Kricheldorf H.R. // J. Macromol. Sci. A. 2002. V. 39. № 11. P. 1335.
4. Bruma M., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 1. P. 1.
5. Frentzel R.L., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 1073.
6. Shu C.-F., Leu C.-M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 100.
7. Kosh T., Ritter H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 14. P. 4806.
8. Klapper M., Wehrmeister T., Mullen K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5805.
9. Gronewald S., Cassidy P.E., Fitch J.W., Arbaugh J., Herbold H., Jurek D. // High Performance Polymer. 2001. V. 13. P. S117.
10. Pat. 6372877 USA. 2002.
11. Рябев А.Н., Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Комарова Л.И., Казанцева В.В., Бычко К.А., Аскадский А.А., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1288.
12. Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Васильев В.Г., Корлюков А.А., Рябев А.Н., Салазкин С.Н., Папков В.С. // Структура и динамика молекулярных систем. 2009. Вып. XVI. Ч. 1. С. 73.
13. Рябев А.Н., Донецкий К.И., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Дубровина Л.И., Брагина Т.П., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 2. С. 315.
14. Донецкий К.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Афоничева О.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 33.
15. Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
16. Петлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.