

УДК 541.64:678.66

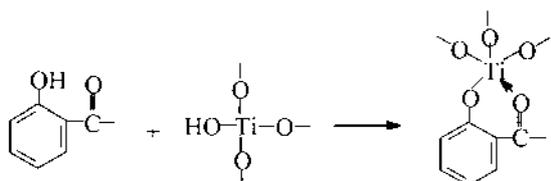
В.Ф. Матюшов, Е.В. Лебедев, В.Г. Матюшова, С.В. Головань

**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТОКСИКЕТОНОВ И ДИОКСИДА ТИТАНА**

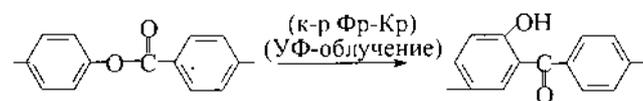
Проведен низкотемпературный синтез полиарилатов взаимодействием дихлорангидрида изофталевой кислоты с дифенилолпропаном в присутствии катализаторов хлористого алюминия и четыреххлористого титана. При повышенной температуре с этими катализаторами осуществлена перегруппировка Фриса и синтезированы полиарилатоксикетоны, взаимодействием которых с тетраалкоксититанатами получены гибридные органо-неорганические полимеры. Рентгеноструктурный анализ последних показал, что эти материалы микрогетерогенны и в зависимости от условий получения содержат аморфный или кристаллический диоксид титана.

Синтезу гибридных органо-неорганических полимеров с совмещением компонентов на молекулярном или наноуровне посвящены многочисленные исследования, приведенные в обзоре [1]. Такое совмещение легко достигается, если есть возможность образования прочных ковалентных связей между компонентами. Стабильность Si-C связей стала основой для синтеза разнообразных гибридных полимерных материалов. В этом отношении меньше возможности представляют алкоксиды металлов. Техническая ценность гомогенных полимерных гибридов на основе алкоксидов металлов стимулирует исследования по их созданию.

В настоящей работе исследован синтез органо-неорганических материалов на основе полиарилатов с оксикетонными группировками и диоксида титана. Эти компоненты можно связать довольно стабильной хелатной связью [2]:



Полиарилаты с α-оксикетонными группировками получают при нагреве полиарилатов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса [3] или при УФ-облучении [4]. В этих условиях имеет место перегруппировка Фриса



за счет которой значительная часть сложноэфирных групп превращается в α-оксикетонные. В этом аспекте особый интерес представляют такие катализаторы, как хлористый алюминий и четыреххлористый титан. Они могут быть использованы как катализаторы образования полиэфиркетонов взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с бис-фенолами, катализаторами перегруппировки Фриса, а также являться прекурсорами для получения оксидов металлов.

Исходные компоненты очищали: дихлорангидрид изофталевой кислоты (ДХИК) — перекристаллизацией в гексане ($T_{пл}=45\text{ }^\circ\text{C}$), 4,4'-дифенилолпропан — перекристаллизацией из толуола ($T_{пл}=157\text{ }^\circ\text{C}$), четыреххлористый титан, хлорбензол, диметилформамид, хлороформ, эпихлоргидрин, тетраизопропоксититан (ТИПТ) — перегонкой. Хлористый алюминий квалификации ч. использовали без очистки.

Тетра(2,3дихлоризопропокси)титан (ТХПТ) получали в виде 70 %-го раствора в хлороформе добавлением эпихлоргидрина к раствору TiCl_4 в хлороформе.

Синтез полиарилатов проводили в хлорбензоле при концентрации ДХИК и ДФП 30 % мас., молярное соотношение компонентов ДХИК : ДФП : AlCl_3 (TiCl_4) = 1:1:2. Катализатор в реакционную смесь добавляли при охлаждении, затем температуру поднимали до $80\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при ней 3–4 ч до прекращения выделения HCl . Нейтрализовали реакционную смесь добавлением 1 %-го водного раствора HCl , затем продукт измельчали и промывали водой и гексаном. Получены порошкообразные продукты с практически количес-

твенным выходом. ИК-спектры снимали на спектрометре TENSOR-37 фирмы Bruker. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07.

Как показали исследования, реакция ДХИ-ФК и ДФП в присутствии $AlCl_3$ и $TiCl_4$ интенсивно протекает уже при комнатной температуре, а при $80^\circ C$ выделение HCl завершается за 2–3 ч. Выделены относительно низкомолекулярные продукты с приведенной вязкостью 1 %-го раствора в H_2SO_4 при $25^\circ C$ $0.018\text{ м}^3/\text{кг}$ ($AlCl_3$, $T_{\text{разм}} = 170\text{--}180^\circ C$) и $0.017\text{ м}^3/\text{кг}$ ($TiCl_4$, $T_{\text{разм}} = 180^\circ C$). На рис. 1, а представлен ИК-спектр полиарилата, на котором наблюдается интенсивная полоса 1750 см^{-1} $C=O$ сложноэфирной группы и слабая полоса 1630 см^{-1} , соответствующая кетогруппе. То есть перегруппировка Фриса в этих условиях протекает в незначительной степени. Слабая полоса 3460 см^{-1} соответствует концевой гидроксильной группе.

Прогрев растворов полиарилатов с катализаторами Фриделя–Крафтса при $120^\circ C$ в течение 3 ч приводит к перераспределению интенсивностей карбонильных полос. Интенсивности полос $C=O$ сложноэфирной и $C=O$ кетогруппы становятся близкими при синтезе полиариленоксикетонов как с катализатором $AlCl_3$ (рис. 1, б), так и с $TiCl_4$ (рис. 1, в). Интенсивная полоса 3426 см^{-1} соответствует фенольной гидроксильной группе. Полученные полиарилатоксикетоны имеют несколько большую приведенную вязкость ($0.022\text{ м}^3/\text{кг}$)

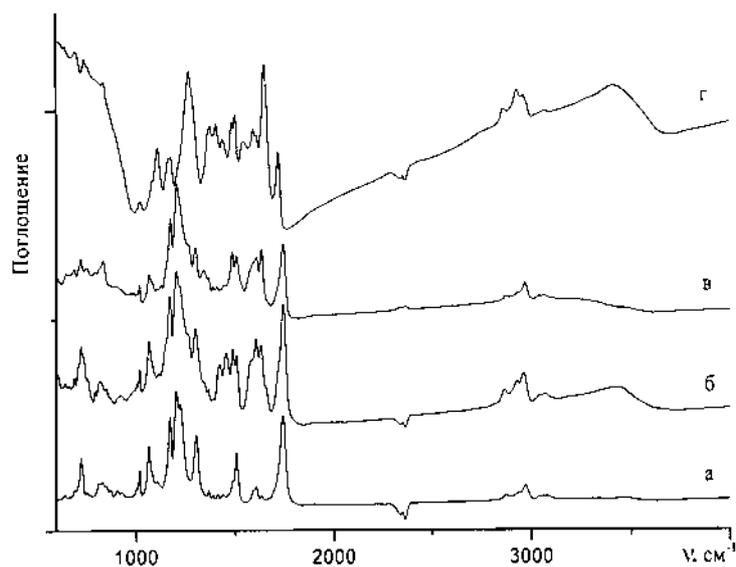


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – полиарилат; 2 – ПАОК-1 с $AlCl_3$; 3 – ПАОК-2 с $TiCl_4$; 4 – ПАОК-1 с ТИПТ.

за счет дальнейшего протекания реакции поликонденсации. Эти полимеры растворимы только в сильнополярных растворителях типа диметилформамида.

Гибридные полимеры синтезировали двумя путями. Полиарилатоксикетон, полученный с $AlCl_3$ (ПАОК-1), растворяли в ДМФА и добавляли к нему ТИПТ в количестве из расчета одинакового содержания полимера и TiO_2 , реакционную смесь прогревали при $80^\circ C$ 1 ч, затем из полученного раствора отливали пленки, которые сушили и термообработывали на воздухе. По второму пути продукт реакции, полученный с катализатором $TiCl_4$ (ПАОК-2), растворяли в ДМФА, из расчета на весь введенный $TiCl_4$ добавляли эпихлоргидрин при охлаждении, что позволяло все $Ti-Cl$ группы превратить в $TiOCH_2CHClCHCl$. К раствору добавляли ТХПТ до весового соотношения полимер: $TiO_2 = 1:1$. Из полученных растворов отливали пленки на тефлоновые подложки, сушили на воздухе при температуре $80^\circ C$ в течение 5 ч. Получены оптически прозрачные пленки, что свидетельствует о совмещении компонентов на микроуровне. После этого пленки термообработывали 2 ч при 170 и 2 ч — при $250^\circ C$.

На рис. 1, г приведен ИК-спектр полимера на основе ПАОК-1 и ТИПТ после термообработки при $170^\circ C$. При сохранении основных полос, характерных для полиарилатоксикетона, происходит увеличение интенсивности полосы кетонной и снижение интенсивности полосы сложноэфирной группы, что свидетельствует о дальнейшем протекании реакции перегруппировки Фриса под действием ТИПТ и продуктов его поликонденсации. Появление интенсивной полосы ниже значений 700 см^{-1} соответствует связи $Ti-O-Ti$ [5].

Известно, что при термообработке алкоксидов титана на воздухе в зависимости от условий возможно получение аморфного или кристаллического диоксида титана в виде анатазной или рутильной форм. Температура обработки исследуемых полимеров не должна превышать $250^\circ C$, так как при более высокой температуре, согласно данным ТГА, начинается их термодеструкция. В таких условиях в отсутствие больших количеств воды (процесс проводится под давлением) [6], кислых катализаторов, диолов [7] или перекиси водорода [8] и т.д. маловероятным является образование кристаллического диоксида титана.

Рентгеноструктурный анализ образца

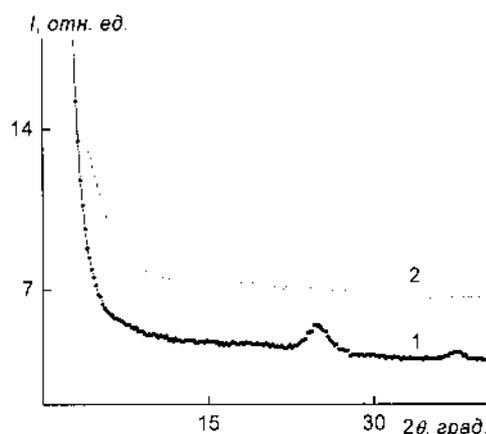


Рис. 2. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы: 1 – ПАОК-1 с ТИПТ; 2 – ПАОК-2 с ТХПТ.

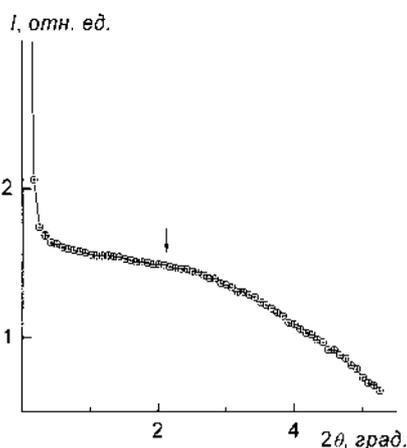


Рис. 3. Профиль интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПАОК-1 с ТИПТ.

(рис. 2, кривая 1) показывает, что он полностью аморфен, однако имеет место интенсивное рассеивание в малых углах. На малоугловой рентгенограмме (рис. 3) наблюдается размытый пик при 2.1° , свидетельствующий о появлении периодической структуры на уровне 3.7 нм. При прогреве образца в течение 3 ч при 250°C структурные характеристики не меняются. На основании полученных данных можно предположить, что при термообработке происходит образование диоксида титана и выделение его в отдельную фазу.

Несколько иная структура гибридного материала формируется из ПАОК-2 и ТХПТ. На рентгенограмме образца (рис. 2, кривая 2), прогретого при 250°C в течение 2 ч, проявляется диффузионный пик при 2θ , равном 25.3° , который можно отнести к кристаллической фазе TiO_2 типа ана-

таза. По-видимому, в этом случае при термодеструкции происходит отщепление HCl , что ускоряет процессы образования диоксида титана, его выделение в отдельную фазу и кристаллизацию.

Проведенные эксперименты показали, что хлориды металлов можно использовать как компоненты многоцелевого назначения в синтезе перспективных органо-неорганических гибридных полимеров. Они могут выполнять функцию катализаторов при образовании или модификации полимера и превращаться в неорганическую часть гибридного полимера путем перевода их в алкоксипроизводные с последующим термогидролизом.

РЕЗЮМЕ. Проведено низькотемпературний синтез поліарилатів взаємодією дихлорангідриду ізофталевої кислоти з дифенілолпропаном у присутності катализаторів хлористого алюмінію і чотирьохлористого титану. При підвищеній температурі з цими катализаторами проведено перегрупування Фріса і синтезовані поліарилат-оксикетони, взаємодією яких з тетраалкоксититанатами одержані гібридні органо-неорганічні полімери. Рентгеноструктурний аналіз показав, що одержані матеріали мікрогетерогенні та в залежності від умов синтезу містять аморфний або кристалічний діоксид титану.

SUMMARY. The low-temperature synthesis of polyarylates was carried out by the interaction between isophthalic acid dichlorangidrate and diphenylolpropane by using of two catalysts, aluminium chloride and titanium tetrachloride. At the high temperature over the catalysts the Frees' re-grouping took place resulting in the polyarylateoxiketones formation. Hybrid organic-inorganic polymers were synthesized by the interaction between the polyarylateoxiketones synthesized and tetraalkoxititanates. The X-ray analysis has revealed that the materials obtained are microheterogeneous and contain amorphous or crystalline titanium dioxide depending on the synthesis conditions.

1. Tomoki Ogoshi, Yoshio Chygo // Composite Interface. -2005. -11, № 8-9. -P. 539-566.
2. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир. -1969.
3. Коршаков В.В., Виноградова С.В., Силинг С.А. // Высокмолекуляр. соединения. -1966. -8, № 9. -С. 1608-1613.
4. Maerov // J. Polymer Sci. A. -1965. -3. -P. 487-499.
5. Primet M., Pichat P., Mathieu M-V. // J. Phis. Chem. -1971. -75, № 9. -P. 1221-1226.
6. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. и др. // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 11. -С. 1755-1762.
7. Yamamoto T., Wada Y., Yin H. et al. // Chem. Lett. -2002. -№ 10. -P. 964, 965.
8. Uekawa N., Kajiwara J., Kakegawa K. // J. Colloid and Interfase Science. -2002. -250. -P. 285-290.

Поступила 21.12.2006

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев