

Особенности окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола в присутствии медно-аминных катализитических комплексов

Features of oxidative dehydropolycondensation of 2,6-dimethylphenol in the presence of copper-amine catalytic complexes

М.Н. ЛЁШИНА¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, Н.В. ЗАЙЦЕВА³

M.N. LYOSHINA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, N.V. ZAYTSEVA³

¹ ООО «Компания Хома», Дзержинск, Россия

² Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

³ ЗАО «Химгазсервис», Москва, Россия

¹ Homa Company, Dzerzhinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

³ CJSC Himgazservice, Moscow, Russia

Leshina-m@homa.ru

Проведено сравнение относительной активности медно-аминных катализитических комплексов в процессе окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола. Исследовано влияние состава и концентрации катализитического комплекса на протекание реакции поликонденсации и молекулярную массу образующегося поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида. Рассмотрено влияние природы растворителей на показатель молекулярной массы образующегося полимера.

Ключевые слова: медно-аминные катализитические комплексы, 2,6-диметилфенол, дегидрополиконденсация, поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид, молекулярная масса

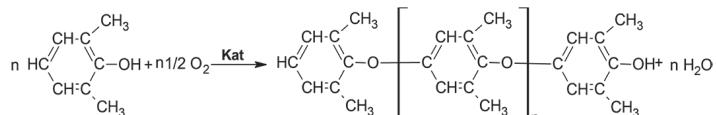
The relative activity of copper-amine catalytic complexes in the oxidative dehydropolycondensation of 2,6-dimethylphenol has been compared. The influence of the composition and concentration of the catalytic complex on the polycondensation reaction and the molecular weight of the resulting poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide has been investigated. The influence of the nature of solvents on the molecular weight index of the formed polymer is considered.

Keywords: copper-amine catalytic complexes, 2,6-dimethylphenol, dehydropolycondensation, poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, molecular weight

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-23-25

Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО) обладает рядом уникальных эксплуатационных свойств, что позволяет использовать его в качестве конструкционного и электроизоляционного материала во многих отраслях промышленности [1]. Не случайно мировое производство ПФО в последние десятилетия увеличивается примерно на 10% в год. В настоящее время в России ПФО не производится, и все потребности в полимере компенсируются за счёт импортных поставок. В связи с этим разработка отечественной современной промышленной технологии его производства является актуальной задачей.

Так как окислительная поликонденсация 2,6-диметилфенола (ДМФ) является катализитическим процессом, то выбор эффективного катализатора представляется одной из основных задач при создании технологии получения этого полимера. Процесс получения полимера описывается следующей общей схемой:



Механизм окислительной поликонденсации заключается в отщеплении атомов водорода от гидроксильной группы и от углерода бензольного кольца в пара-положении в результате взаимодействия молекул мономера с кислородом в присутствии катализитического комплекса. Образовавшийся в ходе процесса окисления фенильный радикал последовательно взаимодействует со свободными фенольными гидроксилами с образованием ПФО.

Чаще всего в качестве катализаторов используют медно-аминные комплексы, которые образуются в зоне реакции при взаимодействии солей меди, аминов и фенола. Известно, что активность катализатора может зависеть от ряда факторов, например, от мольного соотношения компонентов, объема аминного лиганда, спо-

собности образовывать соли с фенолом и способности этих солей распадаться с образованием феноксильных радикалов [2]. Это, в свою очередь, должно влиять на скорость реакции поликонденсации, выход и молекулярную массу (ММ) образующегося полимера.

В присутствии данных комплексов реакция полимеризации протекает достаточно быстро при сравнительно невысоких температурах. В литературе описаны многочисленные составы медно-аминных катализаторов, где в качестве солей меди применяют хлористую медь [3], бромистую медь [4], азиды меди и соли органических кислот (формиаты, ацетаты, бензоаты, бутираты и пропионаты меди). В качестве аминного компонента используют первичные, вторичные и третичные алифатические, циклоалифатические и гетероциклические моно- и полiamины или их смеси [5].

Целью данной работы является исследование влияния состава и природы медно-аминных катализитических систем на протекание реакции поликонденсации и ММ ПФО.

Экспериментальная часть

ДМФ (Hangzhou Dayangchem Co., Китай) с содержанием основного вещества 99,88 масс.% использовали без дополнительной очистки. Амины и соли меди с содержанием основного вещества не менее 99,0 масс.% фирмы Sigma-Aldrich (США) использовались без дополнительной очистки.

Конверсию ДМФ оценивали методом газо-жидкостной хроматографии. Газо-жидкостную хроматографию проводили на приборе ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой Verti Bond (60 м × 0,32 мм × 0,5 нм), расход газа-носителя (азота) – 40 см³/мин; температура испарителя 270°C, термостата колонок – 100°C.

Молекулярную массу ПФО определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Определение проводили на приборе «Хромос ЖХ-301» фирмы «Химаналитсервис». В качестве детек-

тора использовали Waters 2410 RefractiveIndexDetector (30°C). Набор из пяти колонок Stiragel с диаметром пор от 100 до 106 Å. Растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола.

Синтез ПФО при атмосферном давлении

Синтез ПФО проводили в стеклянном реакторе, снабжённом механическим перемешивающим устройством, термостатирующим оборудованием, холодильником и барботирующим устройством для ввода воздуха или кислорода. В реактор при комнатной температуре загружали 30 г (0,246 моль) 2,6-диметилфенола, расчётное количество соли меди и амина, 345 г толуола. Содержимое реактора нагревали до 30°C и пропускали воздух или кислород. Затем из реакционной массы выделяли ПФО добавлением ацетона. Выпавший осадок полимера отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили под вакуумом при температуре 80–110°C.

Синтез ПФО при избыточном давлении кислорода

Синтез ПФО проводили в автоклаве, снабжённом манометром, механическим перемешивающим устройством и термостатирующим оборудованием. В автоклав при комнатной температуре загружали 30 г (0,246 моль) 2,6-диметилфенола, расчётное количество бромида меди (I) и амина, 345 г растворителя. Автоклав герметизировали, включали перемешивающее устройство, смесь нагревали до 30°C и при избыточном давлении кислорода в газовой фазе 3 бара перемешивали в течение 180 минут. Затем из реакционной массы выделяли полимер добавлением ацетона. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили под вакуумом при температуре 80–110°C.

Исследования по изучению синтеза ПФО были начаты с проведения сравнительной оценки активности каталитических комплексов процесса окислительной поликонденсации ДМФ на основе галогенидов меди (I), а также ароматического (пиридин) и алифатического (н-дибутиламин) аминов. Как показали предварительные эксперименты, в присутствии каталитических систем на основе CuBr : н-дибутиламин, CuCl : н-дибутиламин и CuCl : пиридин уже через 2–3 часа достигается практически полная конверсия ДМФ (99,7–99,9%). Отсутствие свободного фенола в реакционной системе позволяет сделать вывод о том, что дальнейший рост полимерной цепи происходит за счёт взаимодействия олигомерных фракций, и реакция поликонденсации протекает как ступенчатый процесс. Единственным исключением оказалась система на основе CuI : н-дибутиламин, при использовании которой максимальная конверсия во всех опытах не превышала 50%. При проведении исследования было также отмечено, что состав использованного в реакции комплекса оказывает заметное влияние на ММ продуктов реакции поликонденсации (рис. 1).

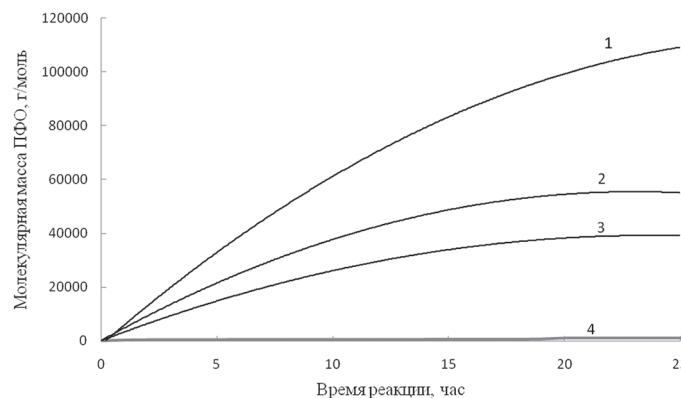


Рис. 1. Влияние состава каталитической системы и времени реакции на ММ ПФО (ДМФ : соль Cu : Амин = 1 : 0,006 : 0,65, концентрация ДМФ – 8% масс., растворитель – толуол). Катализаторы – CuBr : н-дибутиламин (1), CuCl : н-дибутиламин (2), CuCl : пиридин (3), 4 – CuI : н-дибутиламин (4).

Как видно из представленных данных, комплекс на основе хлорида меди (I) и пиридина (кривая 3) обладает достаточно низкой каталитической активностью по сравнению с комплексом на основе CuCl и н-дибутиламина (кривая 2) в выбранных условиях процесса поликонденсации. Это может быть связано с большей устойчивостью каталитического комплекса на основе хлорида меди (I) и силь-

но основного н-дибутиламина ($pK_b = 3,22$), чем ароматического амина ($pK_b = 8,8$). Отмечено, что замена хлорида меди на бромид меди приводит к заметному повышению ММ продукта поликонденсации (кривая 1). Так, если через 5–6 часов проведения процесса отличие в ММ полимеров составляло порядка 50%, то уже через 25 часов разница в молекулярных массах полимеров была почти двукратной (увеличение с 57000 г/моль до 111000 г/моль). Применение йодида меди, напротив, не только характеризовалось низкой конверсией ДМФ, но и не приводило к увеличению ММ ПФО (кривая 4).

Скорость подачи воздуха в реакционную массу в проведённых экспериментах составляла 800–900 см³/мин, что обусловлено оптимальным технологическим режимом проведения процесса поликонденсации. При повышении скорости подачи окислителя наблюдался унос из зоны реакции реагентов и растворителя. Невысокая (400–600 см³/мин) скорость подачи воздуха приводила к замедлению процесса поликонденсации, что, вероятно, связано с недостаточной концентрацией окислителя в зоне реакции.

Была проведена также серия опытов, в которых вместо воздуха использовали кислород. В таблице 1 представлены данные по влиянию концентрации наиболее активной каталитической системы на основе CuBr и н-дибутиламина на протекание реакции поликонденсации и ММ полимера в присутствии кислорода (при скорости подачи окислителя 800–900 см³/мин). Концентрацию соли меди в комплексе изменяли в диапазоне от 0,006 до 0,2 моль/моль ДМФ. ММ полученных полимеров представлены в таблице.

Таблица 1. Влияние концентрации каталитической системы CuBr : н-дибутиламин на ММ полимера (ДМФ : н-дибутиламин = 1 : 0,65, растворитель – толуол, концентрация ДМФ = 8 масс.%).

№ опыта	1	2	3	4
Концентрация CuBr, моль/моль ДМФ	0,006	0,01	0,1	0,2
Средневесовая молекулярная масса через 3 ч	77500	121000	132000	110000
Средневесовая молекулярная масса через 6 ч	100000	156000	160000	120000

Как видно из данных, представленных в табл. 1, активность катализатора заметно зависит от соотношения амина и меди в комплексе. Чем меньше это соотношение, чем ниже ММ продукта реакции. Увеличение концентрации бромида меди в составе каталитического комплекса до 0,1 моль/моль ДМФ приводит к росту ММ ПФО. Дальнейший рост концентрации соли вызывает снижение ММ продукта.

В следующей серии экспериментов изучили влияние строения аминов на ММ полимера в присутствии бромида меди (I). Опыты, представленные в таблице 2, проводились под избыточным давлением кислорода.

Таблица 2. Влияние состава каталитической системы на ММ ПФО (ДМФ : CuBr : Амин = 1 : 0,1 : 0,65, растворитель – толуол, концентрация ДМФ = 8 масс.%, время реакции – 3 ч., избыточное давление кислорода – 3 атм).

Наименование аминного компонента	Молекулярная масса ПФО, г/моль
Н-дибутиламин	132000
Гексаметилендиамин	20000
N-гидроксиэтилморфолин	93000
Триэтиламин	20000
Трибутиламин	23000
Триэтилендиамин	98000
Диметиламинопропиламин	100000

Из данных табл. 2 видно, что в присутствии каталитических систем, полученных на основе таких аминов, как триэтилендиамин, диметиламинопропиламин, N-гидроксиэтилморфолин и н-дибутиламин в условиях избыточного давления кислорода ММ продуктов реакции составляет 90000–130000. В присутствии остальных использованных в работе аминов получили полимеры с заметно меньшей ММ.

На примере системы CuBr : н-дибутиламин было показано качественное влияние концентрации окислителя в реакционной системе на ММ полимера. Из сравнительных данных рис. 1 и таблиц 1 и 2 видно, что в случае использования в качестве окислителя воздуха ММ продукт составляет 25000 г/моль, кислорода – 77500 г/моль. Проведение реакции под давлением кислорода позволило увеличить ММ до 132000 г/моль за одно и то же время реакции.

Известно, что в качестве реакционной среды в реакции поликонденсации применяют амины, хлорированные и ароматические углеводороды, амиды, спирты или кетоны, а также смеси этих растворителей. Логично было предположить, что природа растворителей также будет оказывать воздействие на характеристики получаемого полимера. С целью оценки влияния природы растворителей на ММ образующегося ПФО провели ряд экспериментов (табл. 3)

Таблица 3. Влияние природы растворителя на ММ полимера (ДМФ : CuBr : н-дибутиламин = 1 : 0,1 : 0,649, концентрация ДМФ = 8 масс. %., время реакции 3 ч., избыточное давление кислорода 3 атм).

Растворитель	Молекулярная масса ПФО, г/моль
Толуол	132000
Хлорбензол	129000
Трихлорметан	138000
Пиридин	119000
N-метилформамид	≤ 1000
Ацетон	13000

Высокие показатели ММ полимера были получены в присутствии ароматических и хлорированных углеводородов, в то время как в растворах кетонов и амидов ММ полимера не превышала 13000 г/моль. Низкая ММ ПФО при проведении синтеза в ацетоне связана с ограниченной растворимостью полимера в растворителе. При использовании для проведения реакции N-метилформамида ММ полимера в течение всего синтеза оставалась крайне низкой, что могло быть связано с дезактивацией катализитического комплекса в присутствии высокополярного органического растворителя. Так, если у всех используемых растворителей значение диэлектрической проницаемости составляет от 2 до 21 Ф/м, то у N-метилформамида – 182,4 Ф/м.

Выводы

1. Изучено влияние состава и природы каталитических систем на протекание окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола.
2. Показано, что варьирование природы и состава каталитического комплекса позволяет изменять молекулярную массу ПФО в широком диапазоне (от 1000 до 138000).
3. Изучено влияние концентрации бромида меди в составе каталитического комплекса CuBr : н-дибутиламин. Показано, что увеличение содержания бромида меди в реакционной смеси приводит к росту молекулярной массы ПФО.
4. Определено влияние природы растворителя на показатели молекулярной массы ПФО. Установлено, что в реакциях окислительной дегидрополиконденсации предпочтительно использовать растворители ароматической природы.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия. 2006. 624 с.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. / пер. с англ. Я.С. Выгодского. М.: Химия. 1972. 280 с.
3. Лёшина М.Н., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Удут В.Н., Зайцева Н.В., Дунаев Д.Г., Виноградов Н.Е. Способ получения поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида / Патент РФ, МПК C08G65/44 C08F2/06, RU 2806582 (подано 2023-01-30, опубл. 2023-11-01).
4. Yoshida KiyooshiI, Ohsaki Naoto, Fuji Hiroya. Process for producing polyphenylene ether / U.S. Patent, IPC C08J11/02, US 6759507B1, (Publication date 06.07.2004).
5. Бюллер К.-У. [Büller] Тепло- и термостойкие полимеры / Перевод с нем. Н. В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. М.: Химия. 1984. 1056 с.