

УДК 541.64: 542.954

## Низкотемпературная сополиэтерификация в присутствии полимерных матриц

В. В. Истратов, В. А. Васнев, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова

**ВЛАДИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ ИСТРАТОВ** — кандидат химических наук, научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: матричная поликонденсация, амфифильные разветвленные полимеры.

**ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ВАСНЕВ** — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИНЭОС РАН. Область научных интересов: поликонденсационные процессы и полимеры.

**АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ ТАРАСОВ** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: поликонденсационные процессы и полимеры.

**СВЕТЛАНА ВАСИЛЬЕВНА ВИНОГРАДОВА** — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: поликонденсационные процессы и полимеры.

119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, тел. (095)135-92-12, (095)135-93-27, факс (095)135-50-85, E-mail vasnev@ineos.ac.ru

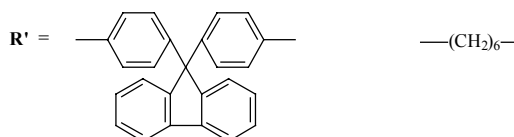
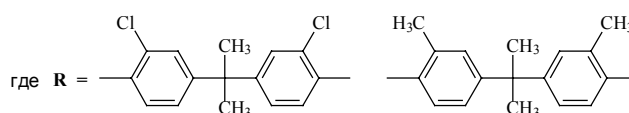
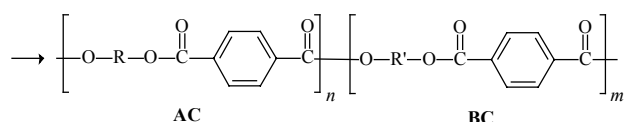
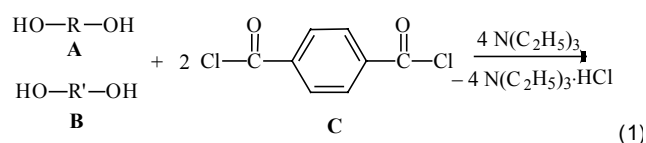
Синтез полимеров с участием гетерогенных матриц — одно из перспективных направлений химии высокомолекулярных соединений. Уникальная возможность путем подбора матриц влиять на скорость поликонденсации, молекулярную массу, микроструктуру и свойства образующихся полимеров [1—3] открывает реальные пути создания наполненных полимерных материалов с заданным комплексом свойств [4, 5].

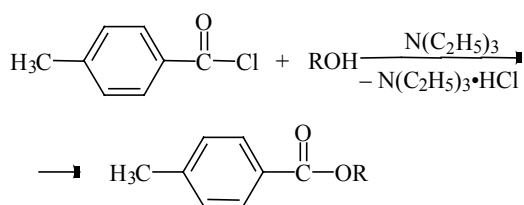
### Постановка задачи исследования

Известно [1, 5, 6], что матрицы способны изменять реакционную способность мономеров вследствие образования комплексов с мономерами и/или за счет селективной сорбции их на своей поверхности. Так, было показано [1], что значительным матричным эффектом в акцепторно-каталитической полиэтерификации обладает карбоцепной полимер — графит, который за счет селективной сорбции промежуточных активных комплексов влияет на кинетику процесса и микроструктуру образующегося сложного сополиэфира.

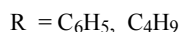
В данной работе исследованы структурный и кинетический эффекты ряда синтетических полимерных матриц, образующих в условиях акцепторно-каталитической сополиэтерификации (уравне-

ние 1) и ее модельной реакции (уравнение 2) как гетерогенные, так и гомогенные реакционные системы.





(2)



В качестве сомономеров были использованы следующие бис-фенолы:

бис(4-гидрокси-3-хлорфенил)-2,2-пропан — дихлордиан (ДХД),

бис(4-гидрокси-3-метилфенил)-2,2-пропан — диметилдиан (ДМД),

бис(4-гидроксифенил)флуорен (ФФ),

гексаметиленгликоль (ГМГ),

дихлорангидрид терефталевой кислоты (ХАТК)

в качестве интермономера.

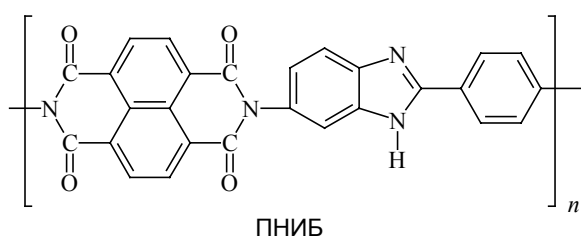
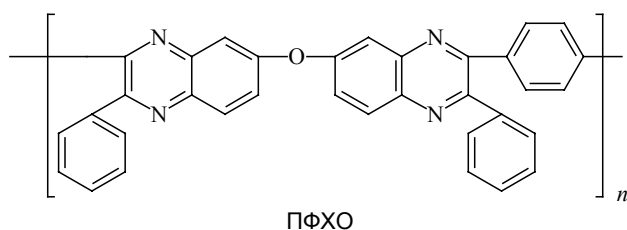
В качестве матриц использовали полимеры, содержащие в основной цепи атомы кислорода или азота, способные к образованию водородных связей с гидроксилсодержащими мономерами («активные матрицы»), а именно:

полифенилхиноксалин (ПФХО),

полинафтоиленимидбензимидазол (ПНИБ),

полиэтиленоксид (ПЭО)

и «инертные матрицы», не способные к активному химическому взаимодействию с мономерами — образцы сверхсшитого полистирола (ПС). Последние имеют развитую внутреннюю поверхность гранул и различаются как размером пор, так и строением сшивающего соединения.



## Экспериментальная часть

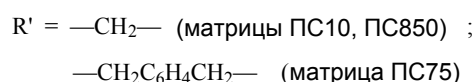
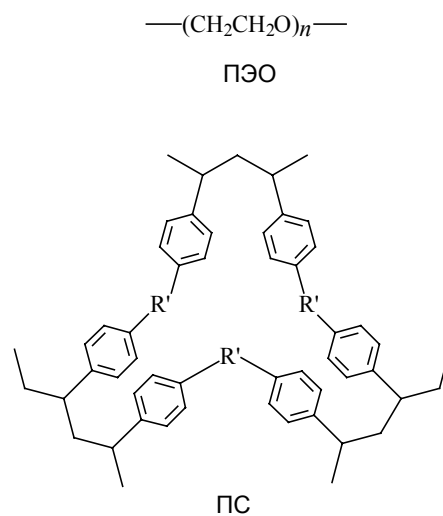
Мономеры, триэтиламин (акцептор-катализатор) и растворители (бензол, хлороформ) очищали по известным методикам.

Образцы ПФХО и ПНИБ и сверхсшитого ПС (синтезированы в лаборатории высокомолекулярных соединений, в группе синтеза гетероциклических полимеров и в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН) имели следующие характеристики:

Матрица	$M_w$	Размер пор, Е	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
ПФХО	300000	—	—
ПНИБ	250000	—	19,2
ПС10	—	10—15	507
ПС75	—	75—85	520
ПС850	—	850—950	530

Подготовку полимерных матриц проводили следующим образом: матрицы ПНИБ и ПФХО промывали 1,2-дихлорэтаном и сушили в вакууме (20 Па) в течение 4 ч при 373 К, ПЭО сушили в вакууме (20 Па) в течение 4 ч при 373 К, а образцы сверхсшитого ПС прогревали при 333 К в вакууме в течение 24 ч. Размер полученных частиц матриц составлял 0,05—0,3 мм. Содержание воды в полимерах не превышало 0,005%.

Синтез сополимеров осуществляли путем постепенного введения бензольного раствора интермономера (0,2 моль/л) в течение 30 мин в смесь полимерной матрицы и раствора сомономеров (0,2 моль/л) с триэтиламином при 313 К в условиях интенсивного перемешивания. Постепенное введе-



ние интермономера приводит к образованию блоксополимера [7]. Массовое содержание матриц в реакционном объеме составляло от 20 до 62% от общей массы сополимера и матрицы.

Микроструктуру сополимеров оценивали по коэффициенту микрогетерогенности  $K_m$ , рассчитываемому по данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектров [1]. Этот показатель характеризует степень упорядоченности строения сополимеров (сумма вероятностей расположения разнотипных звеньев в сополимере) [7]. При  $K_m = 1,0$  распределение звеньев в цепи макромолекулы статистическое. Если значение  $K_m$  находится в интервале 0—1, то сополимер имеет блочное строение, т.е. с увеличением размера блоков величина  $K_m$  уменьшается. Различие в величинах  $K_m$  при повторных синтезах не превышало 5%.

Сорбционные эффекты на полимерных матрицах (при 313 К) изучали по методике [8]. К раствору сомономеров (0,2 моль/л) в 24 мл дейтеробензола при перемешивании добавляли 2 г сверхсшитого полистирола. Содержание мономеров в растворе определяли методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. После достижения сорбционного равновесия полимер отделяли от раствора фильтрованием, добавляли свежую порцию (24 мл) дейтеробензола и определяли количество перешедших из матрицы в раствор сомономеров через 0,5; 1,0; 2,5; 10 и 15 мин.

Изучение кинетики модельной реакции эквивалентных количеств *n*-толуилхлорида с фенолом или бутанолом в присутствии полимерной матрицы и 10-кратного избытка триэтиламина (313 К) было выполнено по методике [9]. Погрешность в измерении наблюдаемой константы скорости второго порядка  $k_{2н}$  не превышала 6%.

### Результаты и их обсуждение

Акцепторно-каталитическая сополиэтерификация ХАТК с ДХД и ГМГ (реакционная способность ДХД в 33 раза выше, чем ГМГ [7]) в отсутствие матриц дает сополимер блочного строения с  $K_m = 0,29$ . Проведение сополиэтерификации в присутствии «активных матриц», т.е. ПФХО, ПНИБ и ПЭО, приводит к росту коэффициента микрогетерогенности (рис. 1а, прямые 1, 3, 5). Степень увеличения  $K_m$  сополиэфиров зависит как от строения полимерной матрицы, так и от ее количества.

Проанализируем влияние на микроструктуру сополимеров полимерных матриц с учетом их способности к набуханию и растворению в использованных для синтеза растворителях. Из всех ис-

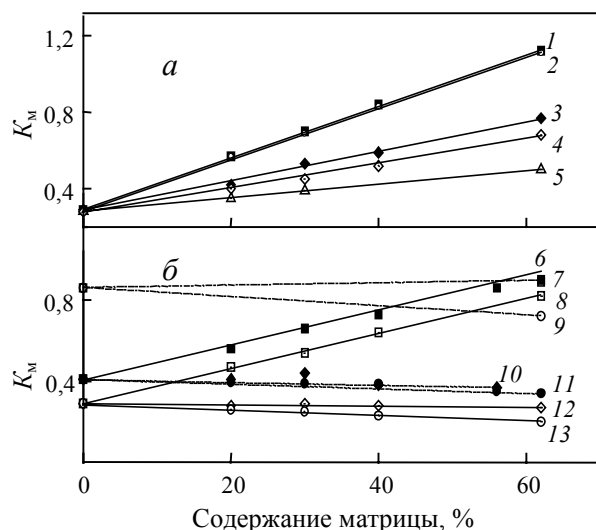


Рис. 1. Зависимость коэффициента микрогетерогенности образцов сополиэтерифталатов, синтезированных в присутствии полимерных матриц (при 313 К).

Матрицы: 1, 2 — ПФХО; 3, 5 — ПЭО; 4 — ПНИБ; 6, 7, 8 — ПС10; 10, 12 — ПС75; 9, 11, 13 — ПС850.

Растворитель: 2, 3 — хлороформ; 1, 4, 5—13 — бензол.

Сополиэтерифталаты: 1—5, 8, 12, 13 — сомомеры ДХД и ГМГ; 6, 10, 11 — сомомеры ДМД и ГМГ; 7, 9 — сомомеры ДХД и ФФ

следованных матриц только ПЭО полностью растворим в обоих растворителях — бензоле и хлороформе, и, следовательно, в начале реакции система с этой матрицей является гомогенной. Однако по мере роста цепи сополиэфира в реакционной системе начинается процесс образования гелеобразного поликомплекса «сополиэфир — ПЭО» (ПК1). По завершении реакции вся реакционная система представляла собой набухший гель, из которого не удается выделить сополиэфир экстракцией растворителем.

Полифенилхиноксалин, набухающий в бензоле, также дает гелеобразный комплекс с растущей цепью сополиэфира (ПК2), но, в отличие от системы с ПЭО, часть образовавшегося сополиэфира находится в растворе, что позволяет выделить из раствора свободный сополиэфир. Этот сополимер имеет блочную структуру,  $K_m = 0,43—0,45$ , причем величина  $K_m$  не зависит от количества ПФХО в системе (табл. 1). Из комплекса ПК2 экстракцией бензолом был выделен сополиэфир, микроструктура которого близка к статистической ( $K_m = 1,11$ ).

Таблица 1

Коэффициент микрогетерогенности фракций сополиэфира, полученного в присутствии ПФХО (313 К, триэтиламин, бензол)

Содержание ПФХО, %	Фракция на матрице (ПК2)		Фракция в растворе		«Брутто- $K_m$ »	
	количество, %	$K_m$	количество, %	$K_m$	рассчитано	найдено
20	24	1,11	76	0,43	0,59	0,57
62	95	1,11	5	0,45	1,08	1,11

В этом случае величина  $K_m$  также не зависит от количества матрицы. Если сополимер не разделять на фракции, а выделять из всей реакционной массы, то, как показал анализ, с увеличением количества ПФХО величина  $K_m$  сополимера, так называемый «брутто- $K_m$ », возрастает (рис. 1, табл. 2). В предположении, что «брутто- $K_m$ » сополимера является линейной суперпозицией  $K_m$  каждой фракции того же сополимера, можно рассчитать «брутто- $K_m$ » по значениям  $K_m$  фракций, зная их массовое содержание. Оказалось, что рассчитанные таким образом и найденные значения «брутто- $K_m$ » хорошо совпадают (см. табл. 1)

Поскольку для системы с матрицей ПФХО коэффициент  $K_m$  фракции, не связанной в поликомплекс ПК2, равен 0,43—0,45, а не 0,29 ( $K_m$  сополимера, синтезированного без матрицы), то логично заключить, что часть зарождающихся в начале реакции на матрице статистических структур ( $K_m$  близок 1) переходит в раствор и рост этих цепей продолжается уже в растворе с образованием блоксополимера, суммарный коэффициент микрогетерогенности которого выше (длина блоков меньше), чем  $K_m$  сополимера, полученного без матрицы. Дальнейший рост цепи сополиэфира на матрице ведет к увеличению числа связей матрица-сополимер, что препятствует переходу более высокомолекулярного сополимера в раствор, и, как следствие, рост макромолекул на матрице и в растворе происходит независимо друг от друга.

В отличие от ПФХО, матрица ПНИБ не набухает в бензоле, и практически вся масса синтезируемого сополиэфира находится в растворе, не образуя гелеобразного поликомплекса с ПНИБ. Коэффициент микрогетерогенности  $K_m$  для этого сополимера зависит от количества матрицы, но эта зависимость выражена слабее, чем в случае ПФХО (рис. 1а,

прямые 1 и 4).

Проведение синтеза в более полярном растворителе — хлороформе, который хорошо растворяет ПЭО и ПФХО, также приводит к образованию поликомплексов, выделяющихся в ходе реакции в виде гелей. Зависимость «брутто- $K_m$ » сополимера, синтезированного с ПФХО в хлороформе, от содержания матрицы практически идентична зависимости этого параметра для сополимера, синтезированного в бензоле (рис. 1а, прямые 1 и 2), что говорит об одинаковом механизме формирования микроструктуры макромолекулы сополимера в обоих растворителях. Эффект растворителя здесь сказывается в том, что от его природы зависит степень влияния количества введенной матрицы ПЭО на микроструктуру сополимера: переход от бензола к хлороформу усиливает это влияние (рис. 1а, прямые 3 и 5).

Для выяснения механизма влияния матрицы на микроструктуру сополиэфира были проведены кинетические исследования модельной реакции этерификации *p*-толуилхлорида с фенолом и *n*-бутанолом (см. уравнение 2) в присутствии различного количества матриц ПФХО и ПЭО, хорошо растворимых в хлороформе, и полимера ПНИБ, диспергированного в реакционном растворе. Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что наблюдаемая константа скорости второго порядка  $k_n$  возрастает с увеличением содержания матрицы в реакции ацилирования бутанола и уменьшается в реакции ацилирования фенола, при этом влияние матрицы ПНИБ меньше по сравнению с влиянием ПФХО и ПЭО.

С учетом результатов кинетических исследований модельной реакции становится ясной по крайней мере одна из причин изменения микроструктуры сополимера при введении в систему матриц с нуклеофильными фрагментами, а именно, измене-

Таблица 2

Результаты исследования кинетики ацилирования фенола и бутанола *p*-толуилхлоридом в присутствии полимерных матриц (313 К, триэтиламин, хлороформ)

Матрица	Содержание матрицы, %	«Брутто- $K_m$ »	Наблюдаемая константа скорости ацилирования $k_n$ , (л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )·10 <sup>2</sup>		$\frac{(k_n)_ф}{(k_n)_б}$
			фенола $(k_n)_ф$	бутанола $(k_n)_б$	
Нет	0	0,29	5,08	1,72	2,95
ПЭО	20	0,42	4,95	1,75	2,83
	30	0,53	4,91	1,79	2,74
	40	0,59	4,86	1,82	2,67
	62	0,77	4,74	1,90	2,49
	ПФХО	20	0,57	5,01	1,83
ПФХО	30	0,70	4,75	1,94	2,45
	40	0,84	4,72	2,02	2,34
	62	1,12	4,09	2,21	1,85
	ПНИБ	50	—	4,98	1,76
ПС10	62	0,82	5,05	1,70	2,97

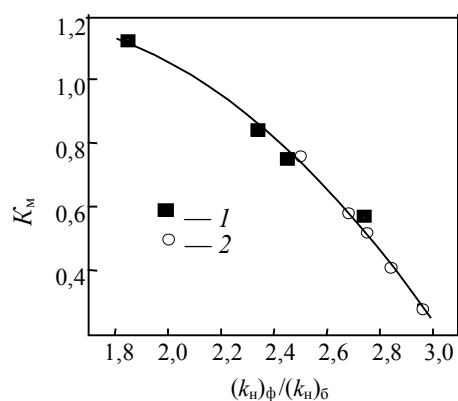
ние реакционной способности гидроксилсодержащих сомономеров в присутствии «активных» полимерных матриц. На рис. 2 представлена зависимость  $K_m$  сополиэфиров от отношения наблюдаемых констант скоростей ацилирования фенола и бутанола в системе с ПФХО и ПЭО. Как видно из рис. 2, точки, относящиеся к обеим матрицам, хорошо ложатся на одну кривую. Поскольку введение ПФХО или ПЭО изменяет активность гидроксилсодержащих мономеров в противоположном направлении (см. табл. 2) — увеличивает ее для спиртов и снижает для фенолов, происходит нивелирование различий в реакционных способностях сомономеров. Это ведет к снижению блочности и соответственно к увеличению коэффициента микрогетерогенности сополиэфиров [7].

Другой важный фактор влияния гетерогенных матриц связан с физической сорбцией на них сомономеров, которая может оказывать значительное воздействие на микроструктуру образуемых в их присутствии сополимеров.

Исследования показали, что матрица ПНИБ не обладает заметной сорбционной способностью по отношению к сомономерам (0,00023 моль сомономеров на 1 г матрицы). Очевидно, основным фактором, влияющим на микроструктуру сополимеров, полученных в присутствии ПНИБ, является изменение матрицей активности сомономеров. В отличие от ПНИБ, полистирольные матрицы характеризуются значительными степенями набухания (1,96—2,51 г растворителя (бензола) на 1 г матрицы) и сорбции мономеров (1 г матрицы сорбирует около 0,5—0,6 г смеси сомономеров из раствора).

На примере полистирольных матриц ПС10, ПС75 и ПС850, существенно различающихся по размерам пор, было изучено влияние фактора сорбции-десорбции на микроструктуру сополиэфиров, образующихся в присутствии этих матриц.

На рис. 3 представлены результаты исследования кинетики десорбции сомономеров из матриц на основе полистирола. Как видно, наибольшее количество



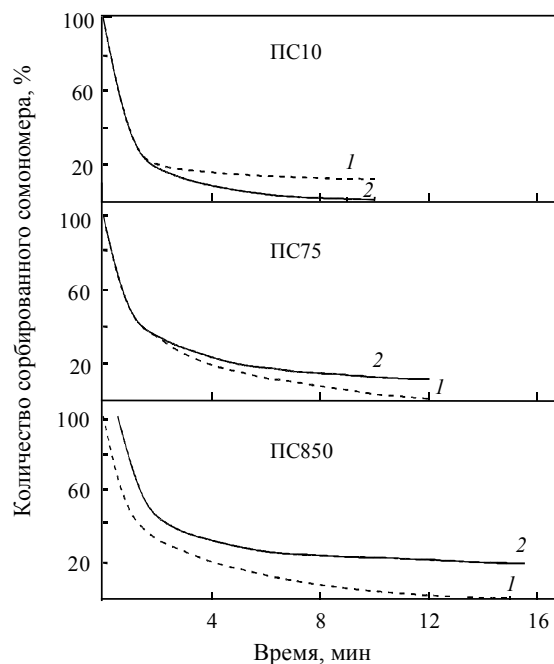
**Рис. 2.** Зависимость коэффициента микрогетерогенности  $K_m$  от отношения наблюдаемых констант скоростей ацилирования фенола  $(k_n)_ф$  и бутанола  $(k_n)_б$  в присутствии полимерных матриц.

Матрицы: ПЭО (1), ПФХО (2)

сомономеров удерживает матрица ПС850, наименьшее — матрица ПС10. Десорбция ГМГ из матрицы ПС10 проходит быстрее, чем десорбция ДХД, а в случае матриц ПС75 и ПС850 наблюдается обратная картина: ДХД покидает матрицу раньше и концентрация этого компонента в растворе превышает концентрацию ГМГ.

Поскольку в присутствии сверхсшитого ПС в ходе синтеза сополиэфиров одновременно с медленной дозированной раствора ХАТК происходит постепенная десорбция мономерных диолов из матриц (см. рис. 3), можно полагать, что такой способ введения сомономеров будет влиять на микроструктуру образующихся сополимеров. Действительно, хотя полистирольные матрицы практически не влияют на кинетические параметры реакции этерификации (см. табл. 2), микроструктура сополимеров, синтезированных в их присутствии и без введения матриц, различна (табл. 3). Кроме того, установлено, что в случае сополиконденсации ГМГ и ДХД с ХАТК в присутствии матриц ПС10, ПС75 и ПС850 влияние их на микроструктуру сополимеров весьма различно.

Из рис. 1б видно, что при наличии в реакционной среде матрицы ПС10 в сополиэфире, выделенном из реакционного раствора, доля статистических структур увеличивается ( $K_m$  возрастает от 0,29 до 0,82), тогда как использование матриц ПС75 и ПС850 наоборот, способствует уменьшению параметра  $K_m$ . Так, введение матрицы ПС850 в количестве 62% приводит к увеличению длины блоков сополимеров и соответственно к снижению коэффициента микрогетерогенности сополимеров с 0,29 до 0,20.



**Рис. 3.** Кинетические кривые десорбции сомономеров из пористых матриц на основе сверхсшитого полистирола.

Мономеры: ДХД (1), ГМГ (2)

Показатели микроструктуры сополимеров, полученных в присутствии полимерных матриц (бензол, 313 К, содержание матрицы 62%)

Сомономеры	Матрица	$K_M$ сополимера		Длины блоков $n_{ac}$ : $n_{bc}$	
		на матрице	в растворе	на матрице	в растворе
ДХД—ГМГ	—	—	0,29	—	7,1 : 6,5
	ПС10	0,89	0,82	2,4 : 2,1	2,6 : 2,2
	ПС75	0,25	0,27	8,8 : 7,4	8,4 : 6,9
	ПС850	—	0,20	—	10,5 : 9,5
ДМД—ГМГ	—	—	0,41	—	5,2 : 4,7
	ПС10	0,92	0,90	2,2 : 2,2	2,4 : 2,1
	ПС75*	0,32	0,36	6,5 : 5,9	5,6 : 4,9
	ПС850	0,26	0,34	10,0 : 6,9	7,2 : 5,1
ФФ—ДХД	—	—	0,86	—	2,1:2,6
	ПС10	0,89	0,89	2,2:2,3	1,8:3,0
	ПС850	0,72	0,84	2,3:3,6	1,9:3,1

\* Сополимер получен в присутствии 56% полимерной матрицы.

Предположение о влиянии на  $K_M$  именно десорбции мономеров подтверждено синтезом сополимеров в условиях, моделирующих постепенную десорбцию сомономеров из матрицы. Так как для сильно набухающей матрицы ПС10 величина сорбции диолов составляет 50%, первоначально в реакционный объем, где не было матрицы, загружали 50% раствора диолов и триэтиламина. Оставшуюся часть раствора диолов и триэтиламина и раствор дихлорангидрида вводили в реакционный объем постепенно, в течение 30 мин. В результате такого режима сополиконденсации был получен сополимер с  $K_M = 0,80$ , что хорошо совпадает с  $K_M = 0,82$  для сополимера, синтезированного в системе с матрицей ПС10.

Установлено, что в ходе поликонденсации в присутствии полистирольных матриц сополимеры образуются как в растворе, так и на поверхности матрицы. При этом количество сополимеров, остающихся на матрице, составляет около 2% от общего количества сополимера для матрицы ПС10, около 5% — для матрицы ПС75 и около 20% — для матрицы ПС850. Микроструктура сополимеров, выделенных из раствора и экстрагированных из матриц, в ряде случаев была различна. Так, в случае матрицы ПС850 обнаружено некоторое уменьшение  $K_M$  сополимера, остающегося на матрице (табл. 3).

Селективную десорбцию сомономеров из матриц можно объяснить различием линейных размеров и ван-дер-ваальсовых объемов их молекул. Так, ван-дер-ваальсов объем молекулы ГМГ составляет  $129 \text{ E}^3$ , длина и поперечный размер 10 и 2,5 E, для молекулы ДХД эти параметры имеют значения  $255 \text{ E}^3$ , 9,2 и 4,3 E (длины сторон неправильного тетраэдра), соответственно. Кроме того, молекулы ГМГ могут принимать различные, в том числе и линейные конформации, а молекулы ДХД не способны к значительной деформации.

Так как линейные размеры молекул ДХД приближаются к размеру пор матрицы ПС10 (10—15 E), они не могут глубоко проникать в матрицу, а проникшие в поры матрицы молекулы ДХД в силу пространственных затруднений покидают её при десорбции медленнее, чем молекулы ГМГ. Следует иметь в виду, что на поверхности матрицы ПС10 сорбируется основная доля сомономеров, о чем свидетельствует небольшое количество (2%) экстрагированного из матрицы сополимера. Поскольку основная доля сомономеров адсорбируется на поверхности матриц, именно их постепенная десорбция оказывает преобладающее влияние на микроструктуру сополимеров: уменьшает их степень блочности и увеличивает  $K_M$ .

По мере увеличения размера пор в матрице от 75—85 E (ПС75) до 850—950 E (ПС850) молекулы сомономеров и интермономера могут проникать глубже в поры матрицы, что приводит к возрастанию количества связанного с матрицей сополиэфира: с 5% для ПС75 до 20% для ПС850. В то же время молекулы ГМГ проникают на большую глубину, чем более объемные молекулы ДХД, и им соответственно требуется большее время для десорбции. Таким образом, кроме десорбции сомономеров с поверхности матрицы, приводящей, как и для ПС10, к росту  $K_M$ , начинает действовать фактор медленной селективной десорбции ГМГ из пор матрицы, ведущий к росту длины блоков и снижению коэффициента микрогетерогенности. Для матрицы ПС75 эти факторы нивелируют друг друга, сохраняя длины блоков  $n_{ac}$  и  $n_{bc}$  на том же уровне, что и у сополимера, полученного без матрицы. Для матрицы ПС850 второй фактор выражен в большей степени и это приводит к уменьшению величины  $K_M$  с 0,29 до 0,20 (см. рис. 1б, прямая 13 и табл.3).

Как известно [5,7], в условиях акцепторно-каталитической сополиконденсации увеличение разли-

чия в реакционной способности сомономеров способствует повышению степени блочности сополимеров. Вследствие того, что реакционная способность ДХД в реакции с используемым дихлорангидридом терефталевой кислоты более чем в 33 раза превосходит реакционную способность ГМГ, микроструктура образующегося в отсутствие матриц сополимера имеет ярко выраженный блочный характер. Использование матриц ПС75 и ПС850 еще более увеличивает длину блоков сополимеров. Можно полагать, что выявленные эффекты пористых полистирольных матриц должны сохраняться и для других пар сомономеров. Это предположение было подтверждено синтезом сополимеров из сомономеров, не столь сильно различающихся по реакционной способности и, следовательно, формирующих в отсутствие матриц сополимеры с большей величиной  $K_m$  и с меньшей степенью блочности.

В качестве таких пар сомономеров были использованы ДМД-ГМГ и ДХД-ФФ, которые отличаются по реакционной способности в 5,3 и 3 раза, соответственно [10]. Результаты синтеза сополимеров на основе ДМД и ГМГ приведены на рис. 1б (прямые 6, 10, 11) и в табл. 3. Поскольку ван-дер-ваальсовы объемы молекул ДХД и ДМД близки ( $255$  и  $261 \text{ E}^3$  соответственно) и второй сомономер тот же самый, эти реакционные системы ведут себя в присутствии матриц сопоставимо. Как и в случае синтеза сополитерефталата ДХД и ГМГ, введение матрицы ПС10 приводит к получению сополиэфира с микроструктурой, близкой к статистической ( $K_m = 0,90$ ), а матрицы ПС75 и ПС 850 влияют на микроструктуру противоположным образом, приводя к росту длины блоков сополимера. Однако влияние всех полистирольных матриц на результаты синтеза в силу меньшего различия в реакционной способности сомономеров, как и следовало ожидать, уменьшается.

В случае использования сомономеров с близкими объемами молекул и реакционной способностью влияемая матриц должно снижаться независимо от их пористости. Это подтверждается синтезом сополиэфира на основе ДХД ( $255 \text{ E}^3$ ) и ФФ ( $333 \text{ E}^3$ ): коэффициент микрогетерогенности  $K_m$  сополимера, синтезированного в присутствии ПС10 и ПС850, незначительно отличается от величины  $K_m$  сополимера, полученного без матрицы (см. табл. 3). В то же время общая направленность влияния низкопористой и высокопористой матриц на микроструктуру сополиэфира сохраняется:  $K_m$  растет в первом и уменьшается во втором случаях.

Таким образом, из анализа экспериментальных данных следует, что на формирование микроструктуры сополиэфиров при введении в реакционную систему полимерных матриц влияют как минимум два фактора:

— наличие и доступность нуклеофильных центров, приводящих к изменению кинетических параметров взаимодействия интермономера с сомо-

номерами, и сближению реакционных способностей бисфенола и гликоля;

— наличие и размер пор в матрицах и соотношение размеров пор и размеров молекул сомономеров.

В случае использования пористых матриц существуют два фактора, влияющих на микроструктуру сополимера противоположным образом: постепенная десорбция с поверхности матрицы, ведущая к росту  $K_m$ , и селективная десорбция сомономеров из объема пор матрицы, ведущая к снижению величины  $K_m$ . В зависимости от размера пор полимерной матрицы и размеров молекул сомономеров возможно преобладание того либо иного фактора, что обуславливает изменение степени блочности образующегося сополимера.

Использование полимерных матриц различной химической природы и различных физических параметров частиц открывает новые возможности поликонденсационного метода синтеза полимеров, так как позволяет осуществлять макромолекулярный дизайн формируемой полимерной цепи, изменяя в желаемом направлении ее микроструктуру, а, следовательно, и свойства получаемого полимера.

\*\*\*

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Л. Русанову, И.И. Пономареву и В.А. Даванкову (ИНЭОС РАН) за предоставленные образцы матриц и А.А. Аскадскому (ИНЭОС РАН) за расчет ван-дер-ваальсовых объемов диолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-32777).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vasnev V.A., Tarasov A.I., Istratov V.V., Ignatov V.N. e.a. *Reactive & Functional Polymers*, 1995, v. 26, p. 177.
2. Васнев В.А., Виноградова С.В. *Высокомолек. соед. А*, 2000, т. 42, №3, с. 565.
3. Korshak V.V., Vasnev V.A. *Comprehensive Polymer Science* New York: Pergamon Press, 1989, v. 5, p. 143.
4. Magagnini P.L., Pac M., La Mantia F.P., Surkova I.N., Vasnev V.A. *J. Polym. Sci.*, 1995, v. 55, p. 461.
5. Виноградова С.В., Васнев В.А. *Поликонденсационные процессы и полимеры М.: Наука*, с. 304—314.
6. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И., Кузнецов А.И. *Пласт. массы*, 1999, №1, с. 15.
7. Васнев В.А., Виноградова С.В., Маркова Г.Д., Войтекунас В.Ю. *Высокомолек. соед. А*, 1997, т. 39, № 3, с. 412.
8. Истратов В.В., Васнев В.А., Тарасов А.И., Копысова О.С. Там же, 2001, т. 43, № 4, с. 616.
9. Васнев В.А., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Коршак В.В. Там же, 1975, т. 17, № 4, с. 721.
10. Перфилов Ю.И. *Дисс... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР*, 1972.