

УДК 541.64+678.674

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРОВ
УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ**

**IV. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОВ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ
НА ОСНОВЕ 1,1-(4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНА
И ФОСГЕНА**

[И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина]

Полиэфиры на основе угольной кислоты и диоксидифенилалканов, известные в литературе под общим названием «поликарбонаты», относятся к группе термопластичных полимеров.

В 1956 г. Шнеллом [1] было сделано сообщение о синтезе поликарбонатов на основе 2,2-(4,4'-диоксидифенил)пропана и фосгена. В этом сообщении описывались их свойства, строение и способы переработки. Большой интерес к этому синтетическому материалу был обусловлен тем, что полиэфиры угольной кислоты обладают рядом ценных свойств. Поликарбонаты [2] имеют хорошую механическую прочность, высокую для термопластичных полимеров температуру стеклования ($130-170^\circ$), плавятся без разложения в области температур $220-300^\circ$, обладают незначительной водо- и газопроницаемостью, химически стойки к различным растворителям и минеральным кислотам, имеют хорошие диэлектрические свойства. Из них можно получать пленки и волокна как из растворов, так и из расплавов. Поликарбонаты можно перерабатывать в различные изделия всеми известными методами. При их переработке не требуются пластификаторы. Они физиологически безвредны, изделия из них прозрачны и мало горючи.

Продолжая наши исследования, связанные с синтезом поликарбонатов, в данной работе мы поставили задачей получение полиэфиров [3] угольной кислоты на основе 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексана и фосгена в присутствии растворителя, способного растворять полиэфиры. Нам пришлось уделить большое внимание синтезу 1,1-(4,4'-диоксидифенил)-циклогексана.

По литературным данным [4], 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексан можно получить из фенола и циклогексанона, взятых в молярных соотношениях 3 : 1, в присутствии катализатора — соляной кислоты (уд. вес 1,19). С этой целью к охлажденной до 10° смеси из вышеуказанных количеств фенола и циклогексанона медленно приливают при постоянном перемешивании соляную кислоту (2 моля). После стояния в течение 5 суток реакционная масса застывает и имеет коричневую окраску. После удаления оставшегося фенола и циклогексанона с водяным паром 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексан перекристаллизовывался из этилового спирта. Выход составлял 70—75% от теоретического, т. пл. $185-185,5^\circ$.

Найдено, %: C 80,3; H 7,7; O 12,0; OH-групп 12,6.
 $C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено, %: C 80,5; H 7,4; OH-групп 12,7.

Данные элементарного анализа полученного соединения показывают повышенное содержание кислорода и заниженное содержание углерода, возможно, за счет присо-

единения нескольких, примерно 1—2, молекул спирта, обнаруживаемых йодоформенной реакцией. Удаление следов спирта в вакууме при 100° не дает положительных результатов; только многократное кипячение в воде позволяет получить продукт с т. пл. 185,5—186°.

Синтез полиэфира. Получение полиэфиров угольной кислоты на основе 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексана и фосгена проводили с использованием различных сред, способных связывать хлористый водород, выделяющийся при поликонденсации. Такими средами в наших условиях были: пиридин, смесь пиридина и инертного растворителя, водно-щелочная среда с применением растворителя. В случае фосгенирования в водно-щелочной среде применяли катализаторы — четвертичные соли аммония: диметилфенилбензиламмонийхлорид и триэтилбензиламмонийхлорид.

В данной работе сообщается о получении полиэфира на основе 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексана и фосгена при применении в процессе поликонденсации водно-щелочной среды и инертного растворителя — метиленхлорида. Для этой серии опытов применяли 10%-ные растворы NaOH и KOH. 1,1-(4,4'-Диоксидифенил)циклогексан растворяли в щелочи, к раствору добавляли метиленхлорид, смесь перемешивали в течение часа и непосредственно перед фосгенированием добавляли катализатор. Температура реакции была равна 20—30°. По мере образования полиэфира смесь становилась вязкой и через 1—2 часа после прекращения подачи фосгена расслаивалась на 2 слоя, нижний из которых представлял собой раствор полиэфира в метиленхлориде. Нижний слой отделяли, промывали водой, подкисленной соляной кислотой, и обрабатывали водяным паром. После сушки продукта реакции в вакууме он был охарактеризован по молекулярному весу, который оказался равным 8000—15 000. Были исследованы зависимости молекулярного веса полиэфира от количества щелочи и количества катализатора — диметилфенилбензиламмонийхлорида и триэтилбензиламмонийхлорида.

При получении полиэфиров угольной кислоты на основе 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексана и фосгена при поликонденсации в гетерогенных условиях были использованы в качестве водно-щелочной среды KOH и NaOH. При применении в качестве водно-щелочной фазы единого натра были получены полиэфиры со средним молекулярным весом от 5000 до 12 000 и т. пл. от 145 до 200°. Лучшим соотношением NaOH к алкану было 4 : 1 или 5 : 1. Повышение количества NaOH снижает средний молекулярный вес образующегося полиэфира вследствие гидролиза фосгена. При переосаждении полимера из метиленхлорида метиловым спиртом полученный полиэфир с молекулярным весом 12 600 был подвергнут фракционированию, в результате чего было выделено несколько фракций.

Ниже приведены результаты фракционирования полиэфира:

Фракция	I	II	III	IV
Выход, %	10	20	30	40
Молекулярный вес	31 600	20 000	12 300	2000

Фракция I дает прочные бесцветные, прозрачные пленки; остальные фракции дают прозрачные, но хрупкие пленки. При фракционировании полиэфира выход высокомолекулярной фракции очень незначителен и составляет 5—10% от веса фракционируемого полиэфира.

Применение катализатора диметилфенилбензиламмонийхлорида (ДМФБАХ) и триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) дало возможность несколько увеличить средний молекулярный вес получаемого полиэфира до 15 000.

Были также проведены опыты, в которых процесс получения полиэфира был осуществлен в две стадии. В первой стадии был получен полиэфир, а во второй стадии, после прекращения подачи фосгена, вводили катализатор ДМФБАХ (2% от веса взятого алкана) и реакционную

смесь перемешивали еще 2—3 часа. Данные опытов приведены ниже:

Без катализатора:

т. пл., °С	118—120	170—172	180—192
мол. вес, средний	4200	1520	6520

С катализатором:

т. пл., °С	145—148	182—184	190—198
мол. вес, средний	11 700	9150	12 600

Как видно, введение катализатора во второй стадии поликонденсации в количестве 1—2% от веса исходного диоксидифенилалкана увеличивает в 2—3 раза средний молекулярный вес полиэфира. Дальнейшее увеличение количества катализатора снижает молекулярный вес полиэфира.

Зависимость удельной вязкости полиэфира от количества ТЭБАХ выражается в следующих цифрах:

Количество ТЭБАХ, %	0,0	0,5	1,0	1,5	3,0	5,0
[$\eta_{уд}$], средняя	0,10	0,12	0,13	0,14	0,09	0,04
Выход, %	99	100	100	97	94	78
т. пл., °С	145—148	160—163	155—158	150—153	135—138	115—120

Продолжая опыты, связанные с применением щелочи, мы использовали КОН для водно-щелочной среды. Опыты проводили в тех же условиях, что и в случае NaOH. Количество КОН в опытах менялось от 2,38 до 10 молей. Результаты приведены ниже, а также на рис. 1 и 2.

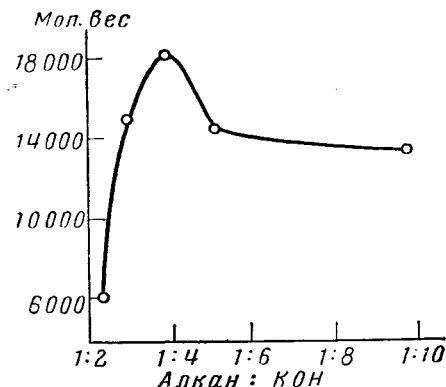


Рис. 1. Зависимость среднего молекулярного веса полиэфира от количества КОН в водно-щелочной среде

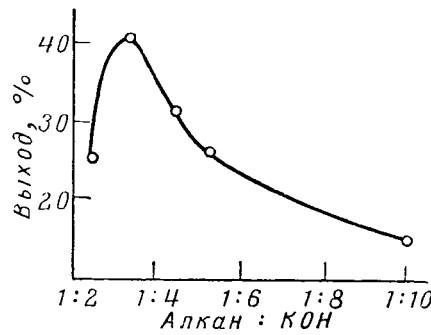


Рис. 2. Зависимость выхода переосажденного полиэфира от количества КОН в водно-щелочной среде

Молярное соотношение

КОН: алкан	2,38 : 1	3 : 1	4 : 1	5 : 1	10 : 1
т. пл., °С	140—145	165—168	167—170	160—165	195—208
Мол. вес, средний . . .	6 000	15 400	18 500	14 300	14 000
Выход, %	90	95	97	95	80
Выход фракции I, % . . .	25	42	31	20	15
Мол. вес фракции I . . .	22 000	28 000	30 500	27 800	29 500

Как видно из приведенных данных и из рис. 1 и 2, оптимальными условиями для получения полиэфира являются соотношения КОН к 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексану, равные 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1; дальнейшее повышение количества КОН не приводит к улучшению результатов.

Получение пленок. Из 25%-ного раствора полиэфира с молекулярным весом 25 000 в метиленхлориде, а также из расплава (температура 350° и давление 150 кГ/см²), были получены пленки. Для них было определено сопротивление разрыву на динамометре типа Поляни. Образцы пленок имели размеры: пленки из растворов — 0,21 × 0,0114 × 1 см, пленки из расплавов — 0,21 × 0,0037 × 1 см.

Результаты определений показателей на разрыв следующие:

Метод получения пленок	Из раствора	Из расплава
Удлинение, %:		
продольное направление . . . 48,3 }		4,0
поперечное » 8,0 }		
Прочность на разрыв, кг/см ² :		
продольное направление . . 350,5 }		384,3
поперечное » . 560,6 }		

Термомеханические испытания полиэфира с молекулярным весом 25 000 проводили на установке для снятия термомеханических кривых, результаты которых представлены на рис. 3.

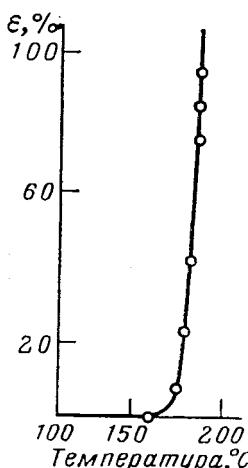


Рис. 3. Термомеханическая кривая для полиэфира с молекулярным весом 25 000

Результаты рентгенографического исследования этого образца приведены ниже:

Линия, №	1*	2	3*
Интенсивность	Средняя	Очень слабая	Слабая
Межплоскостное расстояние, Å	5,11	3,57	2,06

* Диффузная линия.

Эти данные позволяют предположить аморфную структуру полиэфира.

Диэлектрическую проницаемость полученных пленок определяли методом сравнения с диэлектрической проницаемостью пленки из полиэтилена. Диэлектрическая проницаемость пленки из полиэфира, полученной из раствора полиэфира в метиленхлориде, равна $2,6 \cdot \operatorname{tg} \delta(500 \text{ кГц}) = 0,0033$, $\operatorname{tg} \delta(1 \text{ МГц}) = 0,0033$, что позволяет судить о практической неизменяемости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты электрического поля.

Выводы

- Синтезирован 1,1-(4,4'-диоксидифенил)циклогексан с т. пл. 185—186° по видоизмененной рецептуре.
- Для полиэфира, полученного поликонденсацией в гетерогенных условиях при применении в качестве водно-щелочной среды NaOH и KOH, получены полиэфиры с молекулярным весом от 10 000 до 18 000. Переосажденный полимер в этой серии опытов давал высокомолекулярную фракцию с мол. весом 22 000—30 000.
- Проведены термомеханические испытания полиэфира и рентгенографическое исследование образцов полиэфира с молекулярным весом 25 000, механические и электрические испытания пленок, позволяющие судить о применимости пленок в различных отраслях промышленности, главным образом в качестве высокочастотной изоляции.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

- H. Schnell, Angew. Chemie, 20, 633, 1956.
- A. Prietschek, Kolloid-Z., 156, 8, 1958.
- H. Schnell, G. Fritz, пат. ФРГ 1026958, 1958; Zit-Schnelldienst, 1, 707, 1959.
- Австрийск. пат. 194389, 1957; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 3, 19, 1957.

STUDIES IN THE SYNTHESIS OF POLYCARBONIC ACID ESTERS.
IV. SYNTHESIS OF POLYESTERS FROM 1,1-(4,4'-DIHYDROXYPHENYL)-
CYCLOHEXANE AND PHOSGENE AND INVESTIGATION OF THEIR
PROPERTIES

[*I. P. Losev*], *O. V. Smirnova, E. V. Korovina*

S u m m a r y

Polyesters of carbonic acid have been synthesized on the basis of 1,1-(4,4'-dihydroxyphenyl)cyclohexane (m. p. 185—186°) and phosgene, using sodium and potassium hydroxides as acceptors of hydrogen chloride. With aqueous alkali (NaOH or KOH) solutions and quaternary ammonium salts as catalysts polyesters were obtained with average molecular weights of 10 000 to 18 000. On reprecipitating such polyester from methylene chloride fractions with molecular weights of 22 000—30 000 were obtained, the yield of the fractions being 45—50%. Thermomechanical tests of the polyester of molecular weight 25 000 have been carried out. The X-ray diagram obtained for the same sample of the polymer suggested that the latter is of an amorphous structure. Strong, transparent films are formed from a 20% solution of the polymer of molecular weight 25 000 in methylene chloride. These films have a tensile strength of 350.5 kg/cm² and ultimate stretch of 48% in the longitudinal direction and of 350.5 kg cm²/and stretch 8% in the lateral direction. The dielectric constant of the films is 2.6, $\text{tg } \delta$ at 500 kc/s = = 0.003334 and at 1 mc/s = 0.0033, i. e. $\text{tg } \delta$ is practically constant with changing frequency of the electric field, so that the films can be used as high-frequency insulation.