

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1963

УДК 541.64+678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОВ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

V. ПОЛИЭФИРЫ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ
2,2-ДИ-(4-ОКСИ-3,5-ДИБРОМФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФОСГЕНА

I. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина

Продолжая наши исследования [1], связанные с синтезом поликарбонатов и пытаясь улучшить физико-механические показатели получаемых на их основе пленочных и прессовых изделий, мы решили использовать для этих целей такого рода диоксидифенилалканы, у которых в ароматических ядрах некоторые водородные атомы были бы замещены на галоиды. Известно, что введение галоида обусловливает пониженную проницаемость для водяных паров, повышенные электроизоляционные свойства, но что особенно важно, такого рода материалы обладают погорючностью или «самозатухаемостью».

Экспериментальная часть

Для решения поставленной задачи мы осуществили синтез галоидзамещенного «диана» [2] введением в фенильные ядра атомов брома. На основе полученного диана были синтезированы полизэфиры угольной кислоты методом гетерофазной поликонденсации с фосгеном.

Получение галоидзамещенных диан о. в. Дважды перекристаллизованный из уксусной кислоты и воды 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан с т. пл.¹ 155—155,5°, растворенный в ледяной уксусной кислоте, был обработан жидким бромом. Бромирование раствора диана в уксусной кислоте жидким бромом позволило получить 2,2-ди-(4-окси-3,5-дигалоидфенил)пропан. В процессе бромирования диана получается смесь бромированных продуктов в количестве 90—95% от теоретического. После неоднократной перекристаллизации из уксусной кислоты был выделен желаемый продукт реакции в количестве 40—50% с т. пл. 175—176°.

Найдено, %: С 33,34; Н 2,27; Br 58,37; OH-групп 6,37; M 536 (криоскопия).

$C_{15}H_{12}Br_4O_2$. Вычислено, %: С 33,08; Н 2,20; Br 58,81; OH-групп 6,29; M 544.

Для получения полизэфира [3] угольной кислоты на основе тетрабромзамещенного диана (ТБД), последний растворяли в натронной щелочи в колбе с мешалкой и обратным холодильником. К раствору добавляли инертный растворитель — метиленхлорид, в котором получаемый полизэфир растворялся. В реакционную смесь при постоянно действующей мешалке пропускали фосген. Реакцию поликонденсации проводили в присутствии катализатора — триэтиламина (ТЭА) при комнатной температуре. После прекращения подачи фосгена, введенного в реакцию в небольшом избытке, содержимое колбы перемешивали в течение часа. Смесь после отстаивания разделяли на 2 слоя. Нижний слой представлял собой вязкий раствор полимера в метиленхлориде. Раствор полимера промывали водой, затем отгоняли растворитель и еще несколько раз промывали горячей водой до исчезновения Cl⁻ по реакции с AgNO₃. Полученный полимер представлял собой белый хрупкий порошок или волокнистые комки.

Была проведена серия опытов для определения оптимальных условий поликонденсации. Так, были получены зависимости удельной вязкости 0,4%-ного раствора поли-

эфира в метиленхлориде и выхода полимера от количества едкого натра в водно-щелочной среде, от концентрации бромзамещенного мономера и от количества катализатора. Результаты этих опытов приведены ниже.

Обсуждение результатов

Была проведена серия опытов поликонденсации, в которых ТБД предварительно обрабатывали раствором NaOH при кипячении (или без кипячения); кроме того, во время поликонденсации с фосгеном добавляли 45%-ный раствор NaOH и реакцию проводили при постоянном pH, равном 11–12. В дальнейших опытах, которые оказались более удачными

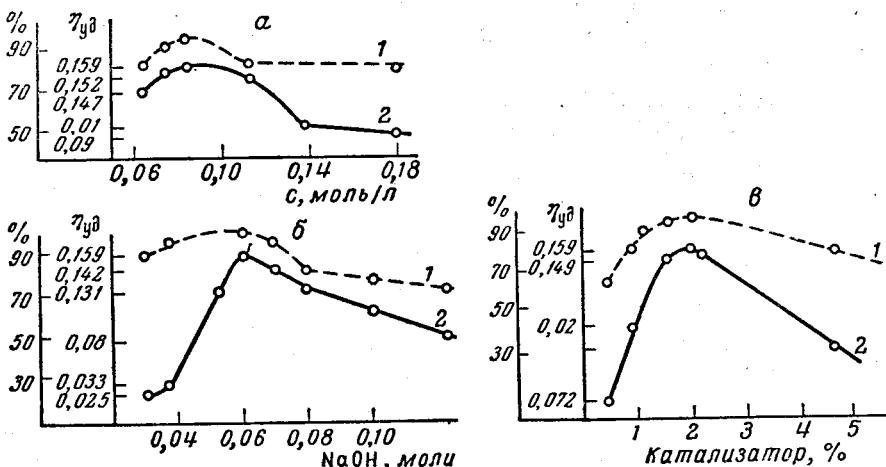


Рис. 1. Зависимость выхода и удельной вязкости полиэфира:

а — от концентрации алканы; б — от количества NaOH в водной фазе; в — от количества катализатора. 1 — выход, 2 — удельная вязкость

как по средним удельным вязкостям, так и по выходам, применяли предварительную обработку исходного бромзамещенного соединения раствором щелочи при комнатной температуре за несколько часов до начала поликонденсации и в процессе поликонденсации вводили ТЭА небольшими порциями в виде раствора в воде во время всего процесса взаимодействия с фосгеном. Было замечено, что благодаря плохой растворимости ТБД, для поликонденсации были пригодны сильно разбавленные растворы исходного соединения, а именно, 0,18 моль/л, так как при концентрации выше этого значения он выпадает из раствора.

На рис. 1, а показаны зависимости средней удельной вязкости и выхода полиэфира от концентрации исходного мономера. Были проведены опыты с концентрациями выше 0,18 моль/л, когда в реакционной колбе уже находилось не два взаимно несмешивающихся раствора, а суспензия, в которую пропускали фосген, и были получены низкомолекулярные полиэфиры с выходом менее 20%. Дальнейшие опыты проводили при концентрациях ТБД 0,075–0,122 моль/л, так как при этом были получены лучшие выходы (80–90%) и наиболее высокие средние удельные вязкости.

Приводим данные о зависимости выхода и удельной вязкости полиэфира от концентрации алканы:

Объем водной фазы, мл . . .	140	120	105	80	65	50
Концентрация алканы, моль/л	0,064	0,075	0,084	0,112	0,138	0,180
Выход, %	80	89	92	80	80	78
η_{ud} , средняя	0,137	0,151	0,159	0,147	0,101	0,093

При проведении серии опытов по установлению оптимального количества щелочи в водной фазе в процессе поликонденсации, было установлено, что, с одной стороны, требуется большой избыток щелочи для получения полиэфира ($\text{pH } 11-12$), но, с другой стороны, большой избыток щелочи (до 500%) не приводит к увеличению молекулярного веса и выхода полимера (см. рис. 1, б).

Зависимость выхода и удельной вязкости полиэфира от количества NaOH в водной фазе выражается в следующих цифрах:

Количество NaOH , моли	0,020	0,030	0,060	0,065	0,080	0,125
Избыток NaOH , %	100	175	300	325	400	625
Выход, %	80	85	92	70	74	65
η_{ud} , средняя . . .	0,025	0,033	0,159	0,142	0,131	0,081
Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	270—273	275—278	292—295	290—292	290—292	278—280

По-видимому, это связано с тем обстоятельством, что наряду с процессом поликонденсации с образованием высокомолекулярного полиэфира одновременно происходит гидролиз фосгена и деполимеризация растворящих цепей.

Для фосгена, являющегося вторым компонентом при образовании полиэфира на основе ТБД, сохраняются те же зависимости, как и при реакции с дианом, т. е. избыток и недостаток фосгена сильно отражаются как на среднем молекулярном весе, так и на выходе полиэфира. Наилучшие результаты получены для избытка фосгена в 20—30%.

Большое значение в процессе поликонденсации при получении полиэфира отводится инертному растворителю, в котором растворяется фосген. Таким образом, введение в реакцию поликонденсации растворителя дает возможность избежать (до некоторой степени, так как при поликонденсации для получения максимального выхода полиэфира требуется избыток фосгена в 20—30%) гидролиза фосгена, перевести его в раствор, т. е. создать условия для поликонденсации двух компонентов, находящихся в двух несмешивающихся фазах, и вести поликонденсацию на границе раздела этих фаз. В процессе образования полиэфира могут быть применены растворители, в которых образующийся полиэфир растворяется или не растворяется; в первом случае полиэфир может быть получен в виде вязкого раствора. В нашем случае применялся метиленхлорид, в котором образовавшийся полиэфир растворим.

Процесс поликонденсации ТБД так же, как и обычного диана, может протекать в отсутствие катализатора, но введение катализатора позволяет получить более высокомолекулярный полимер. В качестве катализатора применяли ТЭА — триэтиламин. Данные о влиянии ТЭА приведены ниже, а также показаны на рис. 1, в.

Взято триэтиламина, % от алкана . . .	0,43	0,85	1,00	1,5	1,9	2,1	4,5
Выход, % . . .	64	80	87	92	94	93	80
η_{ud} , средняя . .	0,02	0,08	0,101	0,149	0,159	0,155	0,072
Т. пл., $^{\circ}\text{C}$. . .	260—263	270—273	275—279	290—293	295—297	298—301	270—271

Отсюда видно, что введение большого количества катализатора резко снижает удельную вязкость полиэфира в результате образования большого количества активных центров, дающих начало росту цепей небольшой длины вследствие быстрого обрыва цепи.

Для полиэфира были проведены испытания термомеханических свойств на приборе Журкова при изменении температур от 20 до 300° и напряжении на образец полиэфира 140 kG/cm^2 . Кривая термомеханических испытаний приведена на рис. 2.

При 300—310° образец полиэфира не изменил цвета и не разложился. Термомеханическая кривая для полиэфира показывает, что полиэфир не имеет области высокогибкого состояния, а переходит из стеклообразного состояния в вязко-текущее состояние, т. е. является низкомолекулярным кристаллическим полимером, что подтверждается определением молекулярного веса (по концевым группам), который находится в пределах

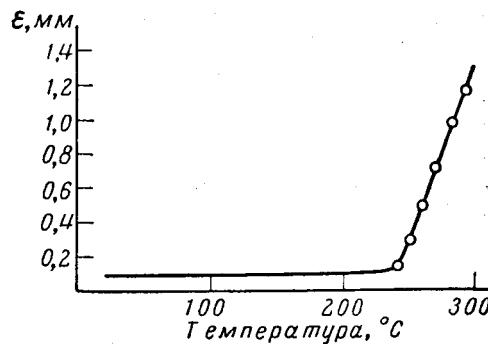


Рис. 2. Кривая термомеханических испытаний образца полиэфира

12 000. Но, несмотря на низкий молекулярный вес полиэфира, на его основе были получены прочные прозрачные пленки из 10%-ного раствора полиэфира в метиленхлориде, механические испытания которых проводили на разрывной машине; результаты испытаний следующие:

Толщина, см	0,0021	0,0021	0,0021
Ширина, см	1,00	1,00	1,00
Прочность при растяжении, кГ/см ²	820,0	884,0	844,0
Разрывное удлинение, %	10	15	15

Пленки на основе полиэфира, несмотря на низкий молекулярный вес, показывают хорошие механические свойства и имеют низкую влагопоглощаемость.

Приводим данные о влагопоглощаемости пленок за 24 часа:

Начальный вес, г	0,1403	0,1450
Вес через 24 часа	0,1404	0,1452
Изменение веса, г	0,0001	0,0002
Изменение веса, %	0,10	0,13

Как известно из литературных данных [4], полиэфиры угольной кислоты относятся к полимерам с жесткой структурой цепей, подвижное звено которых $[-O-C-O-]$ закреплено между малоподвижными фе-



нильными ядрами. Жесткокепчанная структура полимера обуславливает высокую температуру стеклования поликарбонатов (150—170°) и хорошие механические свойства. Введение четырех атомов брома в фенильные ядра цепи полиэфира повышает температуру стеклования до 200° и увеличивает механическую прочность пленок, так как увеличивается жесткость цепей полимера. Поэтому при сравнительно низком молекулярном весе полимера удается получить прочные прозрачные пленки, которые для полимера с молекулярным весом 12 000, полученным на основе диана и 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана, являются хрупкими.

Диэлектрические свойства поликарбоната на основе ТБД таковы: удельное объемное сопротивление $1,26 \cdot 10^{14}$ ом·см, $\tg \delta (1 \text{ Мгц}) = 0,0029$, среднее пробивное напряжение 36,5 кВ/мм, диэлектрическая проницаемость 2,3—2,5.

Выводы

1. Бромированием раствора диана в уксусной кислоте получен 2,2-ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)пропан с т. пл. 175—176°. На его основе методом гетерофазной поликонденсации с фосгеном получен полиэфир угольной кислоты.

2. Введение в фенильные ядра диана четырех атомов брома повышает температуру стеклования полиэфира до 200° и температуру плавления до 300° (без разложения). При сравнительно низком молекулярном весе полиэфира (12 000) на его основе получены прочные пленки с низкой влагопоглощаемостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

3. Предварительные исследования полиэфира на основе тетрабромзамещенного диана позволяют судить о его практической применимости в качестве конденсаторной пленки.

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

Поступила в редакцию
15 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Хорват, Диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1961 г.; И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова, Химич. наука и пром-сть, 5, 478, 1960; И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смурова, Высокомолек. соед., 2, 1665, 1960.
2. T. Zincke, Liebigs Ann. Chem., 343, 85, 1905.
3. Австрийск. пат. 205746, 1959; Zit.-Schnelldienst, 1959, 6094.
4. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956; A. Prietschek, Kolloid-Z., 156, 37, 1958.

STUDIES IN POLYCARBONICESTER SYNTHESIS.

V. POLYESTERS OF CARBONIC ACID FROM 2,2-(4,4'-DIHYDROXY-3,3', 5,5'-TETRABROMODIPHENYLPROPANE AND PHOSGENE

I. P. Losev, O. V. Smirnova, E. V. Korovina

Summary

The starting material for preparing polyesters of carbonic acid was tetrabromo-substituted dian with m. p. 175—176° obtained by brominating a solution of 2,2-(4,4'-dihydroxydiphenyl)propane in glacial acetic acid. The polyesters were synthesized by heterophase polycondensation of brominated dian with phosgene. Sodium hydroxide solution served as hydrogen chloride acceptor and methylene chloride, in which the resultant polyester is soluble, served as solvent. Triethylamine served as catalyst. Under such conditions polyesters were obtained with molecular weight 12 000. Thermomechanical tests of the polyester were carried out. At 300°, the substance did not change color or decompose. On the basis of the tetrabromo derivative of dian, films were prepared of tensile strength = 840—880 kg/cm², moisture sorbability 0.1%, dielectric constant 2.3 — 2.5, specific cubical resistance 1,26 · 10¹⁴ ohm. cm, tgδ 0.0029 and average breakdown potential 36.5 kV/mm.