

УДК 541.64+678.674

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ  
2,2-ДИ-(4-ОКСИ-3-МЕТИЛФЕНИЛ)ПРОПАНА И 1,1-ДИ-  
(4-ОКСИ-3-МЕТИЛФЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНА**

***O. B. Смирнова, Эль Саид Али Хасан, [И. П. Лосев],  
Г. С. Колесников***

Поликарбонат, полученный на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана), термически стабилен и изделия из него хорошо сохраняют размеры, однако он недостаточно гидролитически устойчив. [1].

Представляет интерес, по нашему мнению, синтез и изучение свойств поликарбонатов на основе дифенолов, схожих с дианом, но содержащих другие заместители как в ароматических ядрах, так и у атома углерода, служащего связующим звеном между ароматическими ядрами. В качестве таких поликарбонатов нами были выбраны поликарбонаты, исходными дифенолами для синтеза которых явились 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)-пропан (ДОМП) и 1,1-ди(4-окси-3-метилфенил)циклогексан (ДОМЦ).

Смешанные поликарбонаты на основе ДОМП и ДОМЦ описаны в литературе [1—4, 7]. Однако методика получения гомополикарбонатов на основе этих дифенолов и оптимальные условия проведения процесса поликонденсации на поверхности раздела фаз в литературе не описаны, хотя этот метод является весьма удобным для синтеза поликарбонатов.

**Экспериментальная часть**

ДОМП был получен конденсацией *o*-крезола и ацетона при молярном соотношении *o*-крезол : ацетон = 5 : 1 в среде толуола при применении сухого хлористого водорода в качестве катализатора.

Выпавший ДОМП отфильтровывали и перекристаллизовывали из разбавленной уксусной кислоты. Аналогичным образом из *o*-крезола и циклогексанона в среде бензола (молярное отношение *o*-крезол : циклогексанон = 5 : 1) был получен ДОМЦ, который перекристаллизовывали из смеси этанола и бензола (1 : 1). ДОМП имел т. пл. 136°, а ДОМЦ 185°. Выход в обоих случаях составлял ~85% от теоретического.

Фильтраты после отделения выпавших в осадок ДОМП и ДОМЦ могут быть вновь использованы для синтеза дифенолов, для чего к ним добавляют 2 моля *o*-крезола и 1 моль ацетона или циклогексанона и вновь насыщают сухим хлористым водородом.

Разработанный нами метод синтеза ДОМП и ДОМЦ позволяет избежать трудоемких операций отделения непрореагировавших компонентов перегонкой в вакууме или с водным паром.

Поликарбонаты получали поликонденсацией на поверхности раздела фаз, применяя растворы дифенолов в водных растворах едкого натра и растворы фосгена в органических растворителях. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 1 часа; во всех случаях, кроме специально оговоренных, скорость перемешивания составляла 3000 об/мин.

## Результаты и их обсуждение

В результате проведенного исследования было установлено, что из хлорпроизводных метана ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) наилучшим растворителем для фосгена при проведении поликонденсации является хлористый метилен. При применении этого растворителя поликарбонаты из ДОМП и ДОМЦ получаются с наибольшими выходами и удельными вязкостями

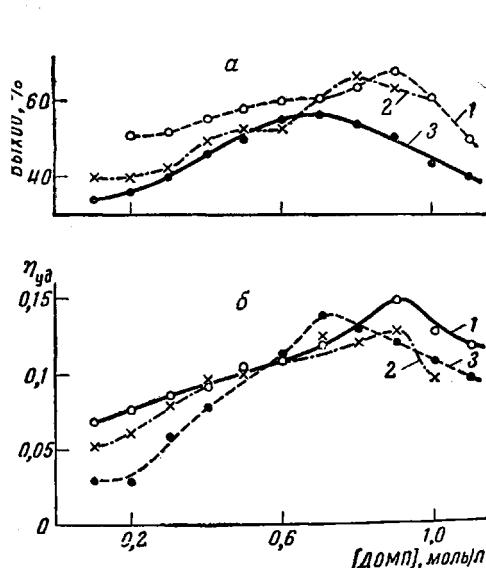


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана (ДОМП) на выход (а) и удельную вязкость (б) (концентрация 0,5 г / 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) поликарбоната при применении в качестве органического растворителя: 1 —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 2 —  $\text{CHCl}_3$ ; 3 —  $\text{CCl}_4$

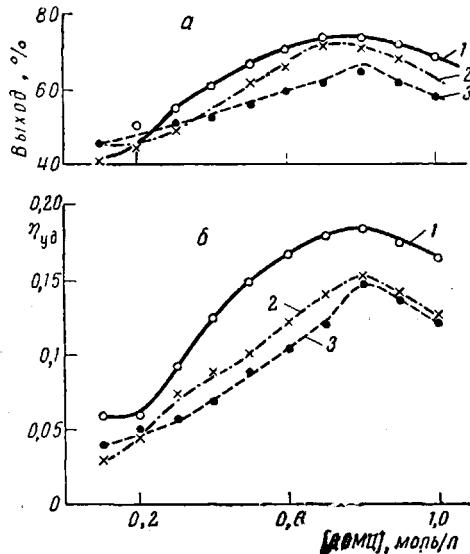


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексана на выход (а) и удельную вязкость (б) (концентрация 0,5 г / 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) поликарбоната при применении в качестве органического растворителя: 1 —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 2 —  $\text{CHCl}_3$ ; 3 —  $\text{CCl}_4$

(раствор 0,5 г поликарбоната в 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20°) (рис. 1, а, б и 2, а, б). Влияние природы и свойств растворителя на течение процесса поликонденсации на поверхности раздела фаз является весьма сложным. Интересно отметить, что при синтезе поликарбонатов из ДОМП и ДОМЦ наилучшим оказался растворитель, обладающий наибольшим дипольным моментом ( $\text{CM}_2\text{Cl}_2$ , 1,5), а наихудшим —  $\text{CCl}_4$ , дипольный момент которого равен нулю.

Было установлено, что оптимальная концентрация раствора дифенола составляет для ДОМП при применении хлористого метиlena в качестве органического растворителя 0,9 моль/л, в  $\text{CCl}_4$  — 0,7,  $\text{CHCl}_3$  — 0,8 моль/л; в случае ДОМЦ оптимальная концентрация при применении указанных органических растворителей равна 0,8 моль/л. Объем раствора фосгена был взят равным объему водной фазы.

Повышение значений оптимальных концентраций растворов ДОМП и ДОМЦ, по сравнению с дианом (0,7 моль/л при применении  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [5] и 1,1-ди-, 4-оксифенил)циклогексаном (0,4 моль/л при применении  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [6]), связано, по-видимому, с лучшей растворимостью поликарбонатов на основе ДОМП и ДОМЦ, обусловленной наличием метильных групп в ядре, ослабляющих межмолекулярное взаимодействие.

Было найдено (рис. 3), что в случае синтеза поликарбонатов на основе ДОМП и ДОМЦ и применении указанных выше растворителей оптималь-

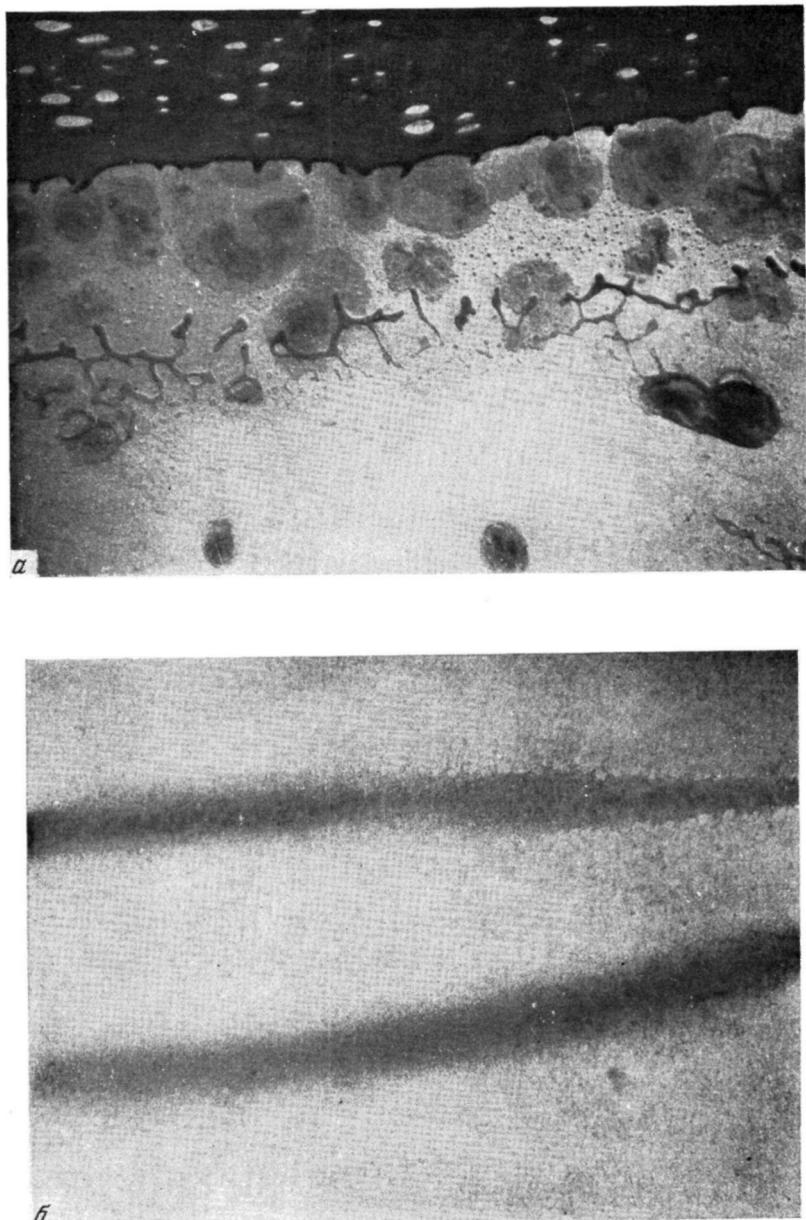


Рис. 6. Электронномикрофотография поликарбоната:  
а — на основе ДОМП, б — на основе ДОМЦ

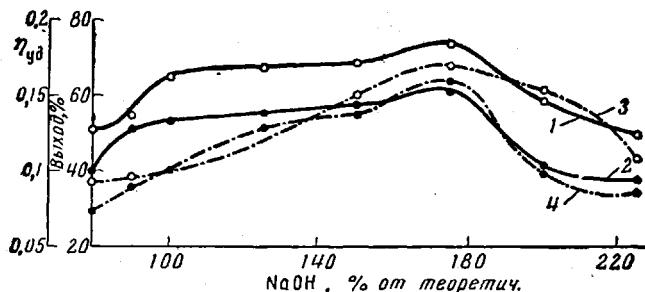


Рис. 3. Влияние количества щелочи на выход (1, 2) и удельную вязкость (3, 4) поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана: 1, 3 — в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 2, 4 — в  $\text{CCl}_4$

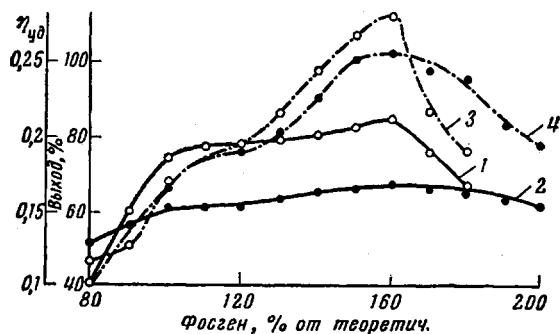


Рис. 4. Влияние количества фосгена на выход (1, 2) и удельную вязкость (3, 4) поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана: 1, 3 — в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 2, 4 — в  $\text{CCl}_4$

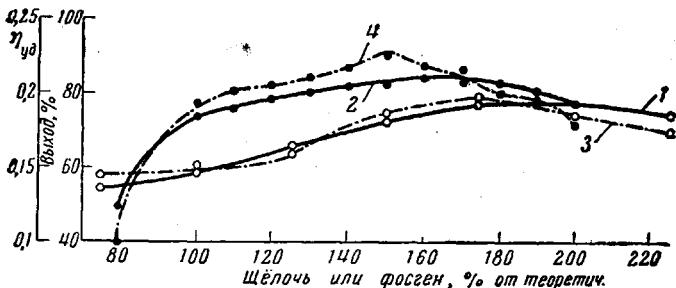


Рис. 5. Влияние количества щелочи (1, 3) и фосгена (2, 4) на выход (1, 2) и удельную вязкость (3, 4) (концентрация 0,5 г / 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) поликарбоната на основе 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексана. Органический растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

ное количество щелочи не зависит от природы растворителя и составляет 175 % от теоретически необходимого для связывания всего гидролизуемого хлора. Оптимальное количество фосгена при применении указанных растворителей является постоянным и составляет 160 % от теоретического (рис. 4 и 5).

Повышенный расход фосгена, по сравнению с расходом при синтезе поликарбоната из диана (избыток щелочи 50 %, избыток фосгена 20 % [5], можно объяснить тем, что ДОМП и ДОМЦ менее реакционноспособны вследствие наличия  $\text{CH}_3$ -групп в орто-положении к группе  $\text{OH}$ , в резуль-

тате чего увеличивается относительная скорость гидролиза фосгена. Возрастание относительной скорости гидролиза фосгена приводит к увеличению расхода щелочи.

В ходе исследования было установлено, что в отсутствие катализатора образуется поликарбонат низкого молекулярного веса. Наиболее подходящим катализатором оказались триэтиламин и хлористый триэтилбензиламмоний, что согласуется с предложенным нами ранее механизмом действия катализаторов при синтезе поликарбонатов [8].

Оптимальной концентрацией катализатора является 0,5—1,0 вес. % от исходного дифенола ( $\sim 0,1$ — $0,2$  мол. %).

Было найдено, что при принятой конструкции и размерах мешалки и при скорости перемешивания ниже 4000 об/мин процесс протекает в диффузионной области, а при 4000 об/мин и выше — в кинетической, о чем свидетельствовало постоянство выхода поликарбоната (при прочих равных условиях) при увеличении числа оборотов мешалки выше 4000.

### Свойства поликарбонатов

Рентгенографическое исследование показало, что полученные поликарбонаты при комнатной температуре являются аморфными. После выдерживания поликарбонатов в кипящем гептане обнаруживаются следы кристаллизации; в большей степени это заметно в случае поликарбоната на основе ДОМП. Рентгенограммы, снятые с образцов, использованных для

Таблица 1  
Свойства пленок из поликарбонатов

Свойство	Поликарбонат на основе	
	ДОМП	ДОМЦ
Мол. вес (светорассеяние)	53000	50000
Вязкость расплава при 240°, паузы	2,3—3·10 <sup>4</sup>	1,6·10 <sup>5</sup>
Температура стеклования, определенная на приборе Цетлина, °С	90—110	135
Температура текучести, определенная на весах Каргина, °С	180—205	210
Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	550	550
Разрывное удлинение при 20°, %	130	33
Модуль упругости, кГ/см <sup>2</sup>	2,5·10 <sup>4</sup>	2,7·10 <sup>4</sup>
Разрывное удлинение при температуре стеклования, %	1300	1300
Потеря веса при 400° в вакууме, %	12,8	10,1
Потеря веса в атмосфере воздуха, % (°С)*	18(420)	14,6(410)
Поверхностное сопротивление, ом	2·10 <sup>12</sup>	3·10 <sup>12</sup>
Удельное объемное сопротивление, ом·см	3,7·10 <sup>16</sup>	2,2·10 <sup>16</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0039	0,0029
Средняя пробивная напряженность, кВ/мм	210	195

\* Скорость повышения температуры — 140° в час.

определения температуры стеклования на весах Каргина, показали, что в результате термической обработки, происходящей при этом определении, имеет место повышение упорядоченности, большее в случае поликарбоната на основе ДОМП. При электронно-микроскопическом исследовании пленок, полученных при медленном испарении растворителя, в поликарбонате на основе ДОМП были обнаружены фибриллы и монокристаллы, а в поликарбонате на основе ДОМЦ — только фибриллы (рис. 6, а и б, см. вклейку

Таблица 2

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) от частоты

Поликарбонат на основе	Частота, $M\text{гц}$	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$\epsilon$	Поликарбонат на основе	Частота, $M\text{гц}$	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$\epsilon$
ДОМП	0,45	27	1,73	ДОМЦ	0,45	29	1,88
	1,5	33	1,75		0,45	27	1,90
	4,8	37	1,82		1,5	29	1,90
	12,0	80	2,38		4,8	35	1,98
					12,0	50	2,29

к стр. 433). Результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследований показывают, что вращение вокруг «осевого» атома углерода, находящегося между фенильными ядрами, затрудняется с увеличением объема заместителя (или заместителей) у этого атома углерода. Это проявляется в заторможенности упорядочивания в случае поликарбонатов на основе ДОМЦ.

Изучение диэлектрических свойств полученных поликарбонатов показало, что последние обладают высокими диэлектрическими показателями, характерными для нейтральных или слабополярных полимеров.

Свойства поликарбонатов на основе ДОМП и ДОМЦ приведены в табл. 1—3 и на рис. 7.

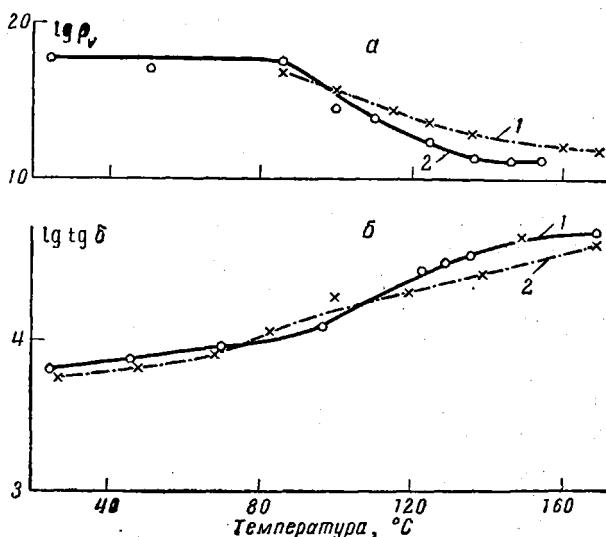


Рис. 7. Влияние температуры на удельное объемное сопротивление (а) и тангенс угла диэлектрических потерь (б): 1 — поликарбонат на основе ДОМП, 2 — поликарбонат на основе ДОМЦ

Сопоставляя данные о свойствах синтезированных поликарбонатов, приведенные в табл. 1—3 и на рис. 7, можно предполагать, что эти поликарбонаты могут быть использованы в качестве электроизоляционных материалов при частотах до  $4,8 M\text{гц}$  и температурах до  $85^\circ$  (поликарбонат на основе ДОМП) и до  $120^\circ$  (поликарбонат на основе ДОМЦ). Из табл. 3 видно, что поликарбонаты на основе ДОМП и ДОМЦ являются стойкими к действию водного раствора едкого натра. Это связано, по нашему мнению, с наличием  $\text{CH}_3$ -групп в ароматических циклах дифенолов.

Таблица 3

## Действие 9н. NaOH на поликарбонаты при 20°

Поликарбонат	Потеря веса (%) через		Выход переосажденного из CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> полимера после опыта, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>		Разрывное удлинение, %	
	68 час.	11 суток		до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта
Макролон (Япония)	67,0	Полный гидролиз	—	0,50	—	—	—	—	—
Дифлон (СССР)	64,0	То же	—	0,45	—	—	—	—	—
На основе 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана	38,0	75,0	—	0,45	—	—	—	—	—
На основе ДОМП	0,29	4,4	80	0,41	0,36	550	470	130	70
» ДОМЦ	0,66	4,4	78	0,42	0,30	550	530	32,9	19,7

Приложение. Данные «после опыта» приведены для пленок, подвергшихся действию раствора NaOH в течение 11 суток.

## Выводы

1. Определены оптимальные условия синтеза поликарбонатов из 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана и 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексана методом поликонденсации на поверхности раздела фаз.

2. Показано, что введение метильной группы в остаток ароматического углеводорода приводит к повышению гидролитической стойкости поликарбонатов (по сравнению с поликарбонатом на основе диана) и понижению температур стеклования и течения.

3. Установлено, что при применении в качестве органических растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub> оптимальное количество щелочи практически не зависит от растворителя.

4. Изучены физико-механические и диэлектрические свойства полученных поликарбонатов.

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

Поступила в редакцию  
4 VI 1964

## ЛИТЕРАТУРА

- W. F. Christopher, D. W. Fox, Polycarbonates, 1962.
- H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
- Англ. пат. 772627, 1957.
- H. Schnell, Industr. and Engng. Chem., 51, 1957, 1959.
- Э. Хорват, Диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1962.
- И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., 5, 1491, 1603, 1963.
- A. Senix, Industr. and Engng. Chem., 51, 147, 1959.
- Г. С. Колесников, Эль Said Али Хасан, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., 7, 129, 1965.

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYCARBONATES FROM 2,2-DI-(4-HYDROXY-3-METHYLPHENYL)PROPANE AND 1,1-DI-(4-HYDROXY-3-METHYLPHENYL)CYCLOHEXANE  
O. V. Smirnova, El Said Ali Khasan, [I. P. Losev],  
H. S. Kolesnikov

## Summary

The interfacial polycondensation of phosgene with 2,2-di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane and 1,1-di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexane has been investigated using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> and CCl<sub>4</sub> as solvents. The optimal conditions for the synthesis have been found and it has been established that for the above solvents the optimal amount of alkali is practically independent of the solvent. The incorporation of a methyl group in the aromatic hydrocarbon residue has been found to augment the hydrolytic resistance of the polycarbonates. The polycarbonates display good physico-mechanical and dielectric properties. Their glass and flow temperatures are lower than the polycarbonates from dian. Fibriles and monocrystals have been revealed in films obtained by slow evaporation of the solvent from the polycarbonate solutions.