

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 4

УДК 541.64+678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИ-(4-ОКСИ-3,5-ДИХЛОРФЕНИЛ) ПРОПАНА

Эль Сайд Али Хасан, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова,
[И. П. Лосев]

Поликарбонат на основе 2,2-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)пропана (ДОДХП) обладает высокими температурами стеклования и текучести, которые равны 180 и 250—260° соответственно [1]; по другим данным они равны 228° и 275—285° [2]. Этот поликарбонат стоек к действию повышенных температур, но быстро гидролизуется при действии растворов щелочей [3], что связано, по-видимому, с электроноакцепторным характером заместителей в ароматическом ядре, расположенных в орто-положениях к сложноэфирной связи.

Полагая, что положительные свойства поликарбоната на основе ДОДХП могут в известной мере сохраняться в смешанных поликарбонатах, а стойкость к действию щелочей может быть повышена, мы предприняли получение и изучение свойств некоторых смешанных поликарбонатов.

Исходными дифенолами, помимо ДОДХП, были ди-(4-окси-3-метилфенил)метан (ДОММ), 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропан (ДОМП), 4,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексан (ДОМЦ) и ди-(4-окси-2-метилфенил)фенилметан (ДОМФМ). Смешанные поликарбонаты получали при различных соотношениях исходных дифенолов. Из растворов полученных смешанных поликарбонатов в CH_2Cl_2 готовили пленки методом полива.

Зависимость выходов смешанных поликарбонатов и удельных вязкостей их растворов в метиленхлориде (0,5 г в 100 мл CH_2Cl_2) при 20° показана в табл. 1; там же приведены результаты определения содержания хлора и содержание основных звеньев, включающих остатки ДОДХП, в смешанных поликарбонатах.

Из табл. 1 видно, что с повышением содержания ДОДХП в исходной смеси дифенолов выход смешанных поликарбонатов немного понижается; удельная вязкость изменяется незначительно. Смешанные поликарбонаты хорошо растворяются в метиленхлориде; некоторое уменьшение растворимости с повышением содержания ДОДХП в исходной смеси дифенолов наблюдается у смешанных поликарбонатов на основе смеси ДОММ и ДОДХП. Составы полученных смешанных поликарбонатов незначительно отличаются от ожидаемых. Следует отметить несколько повышенное содержание основных звеньев, включающих остатки ДОДХП, в поликарбонатах, полученных из смесей ДОДХП с ДОМП (по сравнению с составами исходных смесей дифенолов).

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование смешанных поликарбонатов показало, что они содержат основные звенья, включающие остатки исходных дифенолов. Турбидиметрическим титрованием было установлено, что полученные продукты являются смешанными поликарбонатами, а не смесями гомополикарбонатов.

Таблица 1

Выход, удельная вязкость и состав смешанных поликарбонатов

Исходные дифенолы и их молярное соотношение	Выход, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в метиленхлориде	Содержание хлора (среднее), %	Содержание основных звеньев, включая ющих остатки ДОДХП, мол. %
ДОММ : ДОДХП = 2 : 1	88	0,35	13,06	27,0
ДОММ : ДОДХП = 1 : 1	85	0,33	21,56	49,0
ДОММ : ДОДХП = 1 : 2	86	0,33	26,65	64,2
ДОМП : ДОДХП = 2 : 1	89	0,37	17,28	39,6
ДОМП : ДОДХП = 1 : 1	85	0,35	21,44	51,2
ДОМП : ДОДХП = 1 : 2	81	0,32	29,29	76,2
ДОМЦ : ДОДХП = 2 : 1	88	0,40	12,75	30,9
ДОМЦ : ДОДХП = 1 : 1	85	0,48	19,75	49,9
ДОМЦ : ДОДХП = 1 : 2	82	0,45	25,00	64,8
ДОМФМ : ДОДХП = 2 : 1	95	0,39	16,05	37,0
ДОМФМ : ДОДХП = 1 : 1	92	0,45	18,44	47,4
ДОМФМ : ДОДХП = 1 : 1	86	0,40	25,39	60,7

Таблица 2

Диэлектрические свойства смешанных поликарбонатов, полученных при равномолярном соотношении дифенилов

Исходные дифенолы	Уд. объемное сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$ (напряжение)	$\text{tg } \delta$	Пробивная напряженность, кВ/мм
ДОММ + ДОДХП	$2 \cdot 10^{15}$ (22 в) $4 \cdot 10^{15}$ (400 в)	0,0033	117,5
ДОМП + ДОДХП	$16 \cdot 10^{13}$ (200 в) $2 \cdot 10^{13}$ (400 в)	0,0033	152,0
ДОМЦ + ДОДХП	$> 1 \cdot 10^{16}$ (1000 в)	0,0029	147,0
ДОМФМ + ДОДХП	$> 1 \cdot 10^{16}$ (1000 в)	0,0028	125,0

Таблица 3

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и диэлектрической постоянной (ϵ) смешанных поликарбонатов от частоты (исходные дифенолы взяты в равномолярном соотношении)

Исходные дифенолы	Частота, Мгц									
	0,05		0,15		0,45		1,5		4,8	
	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	ϵ								
ДОММ + ДОДХП	65	3,82	64	4,34	320	1,50	280	1,75	72	2,33
ДОМП + ДОДХП	33	7,49	32	7,32	—	—	—	—	—	—
ДОМЦ + ДОДХП	35	6,06	41	5,97	75	2,60	14	2,34	—	—
ДОМФМ + ДОДХП	28,3	6,89	33	5,67	23	2,24	26	3,58	14	4,56

Диэлектрические свойства смешанных поликарбонатов приведены в табл. 2. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической постоянной в зависимости от частоты показано в табл. 3. Из табл. 2 видно, что только смешанные поликарбонаты, полученные из равномолярных смесей ДОМЦ + ДОДХП и ДОМФМ + ДОДХП, обладают высоким удельным объемным сопротивлением при напряжении 1000 в.

Диэлектрическая постоянная смешанных поликарбонатов с увеличением частоты электрического поля понижается (табл. 3). Изменение диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь при увеличении частоты связано, по-видимому, с тем, что основные звенья поли-

карбонатов имеют большой объем; диполи, носителями которых эти звенья являются, обладают меньшей подвижностью, чем основные звенья поликарбоната на основе незамещенного диана. Из табл. 3 видно также, что тангенс угла диэлектрических потерь смешанных поликарбонатов проходит через максимум при возрастании частоты электрического поля.

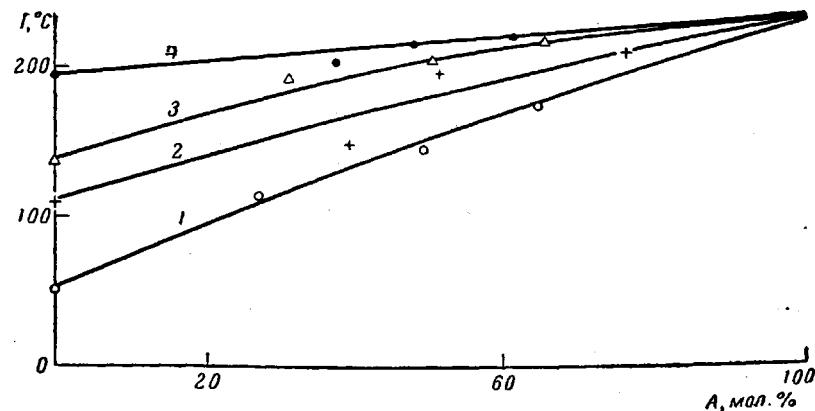


Рис. 1. Зависимость T_c смешанных поликарбонатов от содержания основных звеньев, включающих остатки ДОДХП (A).

Смешанные поликарбонаты на основе ДОДХП и: 1 — ДОММ, 2 — ДОМП, 3 — ДОМЦ, 4 — ДОМФМ. (T_c поликарбоната на основе ДОДХП взята из [2])

Большое удельное объемное сопротивление смешанных поликарбонатов на основе ДОМЦ + ДОДХП и ДОМФМ + ДОДХП при высоких напряжениях связано, вероятно, с наличием заместителей большого объема у «осевого» атома углерода в ДОМЦ и ДОМФМ.

У полученных смешанных поликарбонатов были определены температуры стеклования (T_c), для чего были сняты термомеханические кривые на приборе Цетлина [4] при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм. Изменение T_c поликарбонатов с увеличением содержания в них звеньев, включающих остатки ДОДХП, показано на рис. 1. Из этого рисунка видно, что T_c смешанных поликарбонатов возрастает с увеличением содержания звеньев, в основе которых лежит ДОДХП. Ни у одного из смешанных поликарбонатов T_c не проходит через минимум, как это обычно имеет место у смешанных полимеров. Отсутствие минимума на кривой T_c — состав» объясняется тем, что во всех изученных системах размеры основных звеньев вдоль цепи являются одинаковыми и замена одного основного звена другим изменяет только взаимодействие между основными звеньями. Плотность упаковки макромолекул в синтезированных поликарбонатах определяется, по-видимому, суммой взаимодействий отдельных звеньев, содержащих разные заместители.

Следовательно, при синтезе смешанных поликарбонатов на основе использованных в данной работе дифенолов имеет место изоморфное замещение при замене одного основного звена другим.

Для смешанного поликарбоната, полученного из ДОМФМ и ДОДХП, взятых в молярном соотношении 1 : 2, и для поликарбоната на основе ДОМФМ были сняты термомеханические кривые на весах Каргина (рис. 2). T_c , найденные по термомеханическим кривым, снятым на весах Каргина, хорошо совпадают с T_c , найденными по термомеханическим кривым, снятым на приборе Цетлина. Пики на кривых, изображенных на рис. 2, объясняются тем, что после достижения T_c начинается процесс кристаллизации полимера; рентгеноструктурным анализом было найдено, что упорядоченность поликарбонатов после нагревания до температуры, несколько превышающей T_c , возрастает. Аналогичная картина наблюдается для всех синтезированных смешанных поликарбонатов.

Таблица 4

Прочность на разрыв пленок из смешанных поликарбонатов

Исходные дифенолы и их молярное соотношение	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Исходные дифенолы и их молярное соотношение	Прочность на разрыв, кГ/см ²
ДОММ : ДОДХП = 2 : 1	511	ДОМЦ : ДОДХП = 2 : 1	632
ДОММ : ДОДХП = 1 : 1	662	ДОМЦ : ДОДХП = 1 : 1	808
ДОММ : ДОДХП = 1 : 2	808	ДОМЦ : ДОДХП = 1 : 2	784
ДОМП : ДОДХП = 2 : 1	833	ДОМФМ : ДОДХП = 2 : 1	808
ДОМП : ДОДХП = 1 : 1	911	ДОМФМ : ДОДХП = 1 : 1	851
ДОМП : ДОДХП = 1 : 2	896	ДОМФМ : ДОДХП = 1 : 2	851

Из синтезированных поликарбонатов были получены пленки и определена их прочность на разрыв. Результаты испытаний приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что прочность смешанных поликарбонатов возрастает с увеличением содержания в них основных звеньев, включающих остатки ДОДХП, что, по-видимому, является следствием изоморфного замещения основных звеньев полимерной цепи.

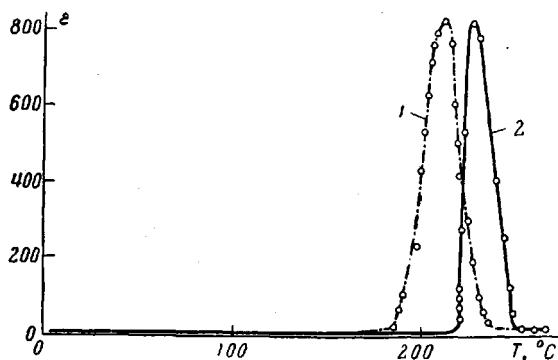


Рис. 2. Термомеханические кривые, снятые на весах Каргана:

1 — поликарбонат на основе ДОМФМ, 2 — поликарбонат на основе ДОМФМ + ДОДХП (молярное соотношение 1 : 2)

и разрывное удлинение и выход негидролизованного полимера. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что синтезированные смешанные поликарбонаты значительно превосходят по стойкости к действию раствора щелочи промышленные марки поликарбонатов и свойства их в результате действия раствора щелочи в течение 11 суток изменяются незначительно.

Авторы приносят благодарность Т. И. Фроловой за проведение испытаний диэлектрических свойств.

Выводы

1. Синтезированы смешанные поликарбонаты совместной поликонденсацией на поверхности раздела фаз фосгена со смесями 2,2-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)пропана с ди-(4-окси-3-метилфенил)метаном, 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропаном, 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексаном и ди-(4-окси-2-метилфенил)фенилметаном.

2. Изучены диэлектрические, механические и термомеханические свойства смешанных поликарбонатов в зависимости от их состава.

3. Синтезированные смешанные поликарбонаты обладают высокой стойкостью к действию растворов едкого натра.

Таблица 5

Гидролитическая устойчивость пленок из смешанных поликарбонатов

Поликарбонат	Потеря в весе, %		Выход полимера, пересаженного из CH_2Cl_2 после опыта, %	Уд. вязкость		Прочность на разрыв, кГ/см ²		Разрывное удлинение, %	
	через 68 час.	через 11 суток		до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта
Макролон	67,0	полный гидролиз	--	--	--	--	--	--	--
Дифлон	64,0	полный гидролиз	--	--	--	--	--	--	--
На основе ДОММ+ДОДХП	5,3	9,3	71	0,33	0,30	662	608	15,2	11,3
На основе ДОМП+ДОДХП	5,2	9,5	91	0,35	0,31	911	887	12,3	15,1
на основе ДОМЦ+ДОДХП	3,5	4,63	86	0,48	0,42	808	780	29,5	20,7
на основе ДОМФМ + + ДОДХП	2,75	4,4	75	0,45	0,39	851	820	28,8	12,8

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

4. При замене в синтезированных поликарбонатах одного основного звена другим имеет место изоморфное замещение, проявляющееся в монотонном возрастании температуры стеклования с увеличением содержания в поликарбонате основных звеньев, включающих остатки 2,2-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)пропана.

5. При нагревании синтезированных смешанных поликарбонатов при температуре, несколько выше температуры стеклования, происходит повышенное упорядоченности полимера.

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

Поступила в редакцию
1 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Industr. and Engng. Chem., 51, 157, 1959.
2. D. W. Fox, Thermoplastic Arylpolymerates, Presented on American Chemical Society Meeting, Chicago, Sept. 1958; W. F. Christopher, D. W. Fox, Polycarbonates, 1962, p. 178.
3. W. F. Christopher, D. W. Fox, Polycarbonates, 1961, p. 167.
4. Б. Л. Цетлини и др., Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

SYNTHESIS AND STUDY OF MIXED POLYCARBONATES
FROM 2,2-DI-(4-HYDROXY-3,5-DICHLOROPHENYL)PROPANE

El'Said Ali Khassan, H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, I. P. Losev

Summary

Mixed polycarbonates have been synthesized from mixtures of 2,2-di-(4-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)propane and di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)methane, 2,2-di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane, 1,4-di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexane and di-(4-hydroxy-2-methylphenyl)phenylmethane. The dielectrical and mechanical properties of the mixed polycarbonates as function of their composition have been investigated. It has been found that substitution of one unit by another in the polycarbonates leads to isomorphic substitution manifested in the monotonous increase in the glass temperature with increase in content of the principal units, containing the 2,2-di-(4-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)propane residue, in the polycarbonate.