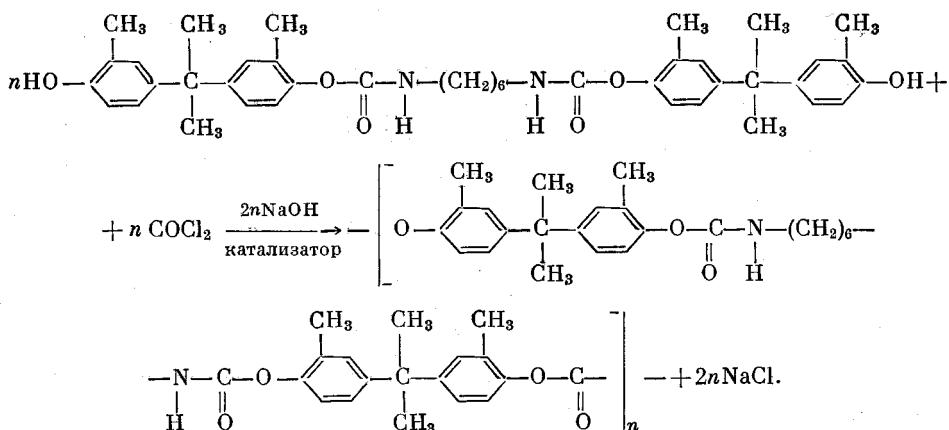


УДК 541.64+678.674

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНКАРБОНАТА
НА ОСНОВЕ 4-[2-(3-МЕТИЛ-4-ОКСИФЕНИЛ)ИЗОПРОПИЛ]-
-2-МЕТИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ГЕКСАМЕТИЛЕН-
ДИКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФОСГЕНА**

**O. V. Смирнова, Г. С. Колесников, М. А. Власова,
O. A. Леднева**

Поликарбонаты относятся к числу перспективных полимерных материалов благодаря их высоким физико-механическим показателям. Однако отсутствие эластичности и пониженная стойкость к щелочному гидролизу несколько ограничивают область их применения. Можно ожидать, что синтез смешанного полимера — полиуретанкарбоната обеспечит получение материала, сочетающего основные свойства поликарбоната с большей эластичностью и большей стойкостью к щелочам. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств полиуретанкарбоната ПКУ-2 на основе ранее неизвестного уретансодержащего диоксидифенилалкана — 4-[2-(3-метил-4-оксифенил)изопропил-2-метилфенилового эфира гексаметилендикарбаминовой кислоты (уретан-2); ПКУ-2 получали из диоксидифенилалкана и фосгена методом межфазной поликонденсации в суспензии. В основе синтеза лежит реакция:



Экспериментальная часть

4-[2-(3-Метил-4-оксифенил)изопропил]-2-метилфениловый эфир гексаметилендикарбаминовой кислоты (уретан-2) был впервые получен нами при взаимодействии 2,2-ди-(3-метил-4-оксифенил)пропана и свежеперегнанного гексаметилендиизоцианата в соотношении 2,5:1 в хлорбензоле при 100° с использованием в качестве катализатора

тора дихлордибутилолова. Выход продукта после перекристаллизации из метанола составляет 80% от теоретического, т. пл. 70°.

Найдено, %: С 74,1; Н 7,8; N 4,3; мол. вес 670 (криоскопически в бензole).
 $C_{42}H_{52}N_2O_6$. Вычислено, %: С 74,5; Н 7,65; N 4,12; мол. вес 680.

Полиуретан карбонат. Реакцию проводили в поликонденсационной пробирке с винтовой мешалкой при 5—10°; скорость перемешивания 4000 об/мин. Катализатор процесса — триэтиламин в количестве 1% от суммы исходных веществ. В суспензию уретана-2 в растворе едкого натра вводили при перемешивании катализатор и раствор фосгена в метиленхлориде; перемешивание продолжалось в течение 1 часа после окончания прибавления фосгена. По окончании реакции едкий натр нейтрализовали 0,5 н. соляной кислотой, а метиленхлорид отгоняли из реакционной массы с водяным паром. Полученный полимер очищали от непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных фракций переосаждением из раствора в диметилформамиде метанолом и сушили при 60° и остаточном давлении 1—2 мм до постоянного веса.

Обсуждение результатов

Изучение закономерностей процесса межфазной суспензионной поликонденсации уретана-2 и фосгена было начато с исследования зависимости выхода и молекулярного веса ПКУ-2 от концентрации исходных

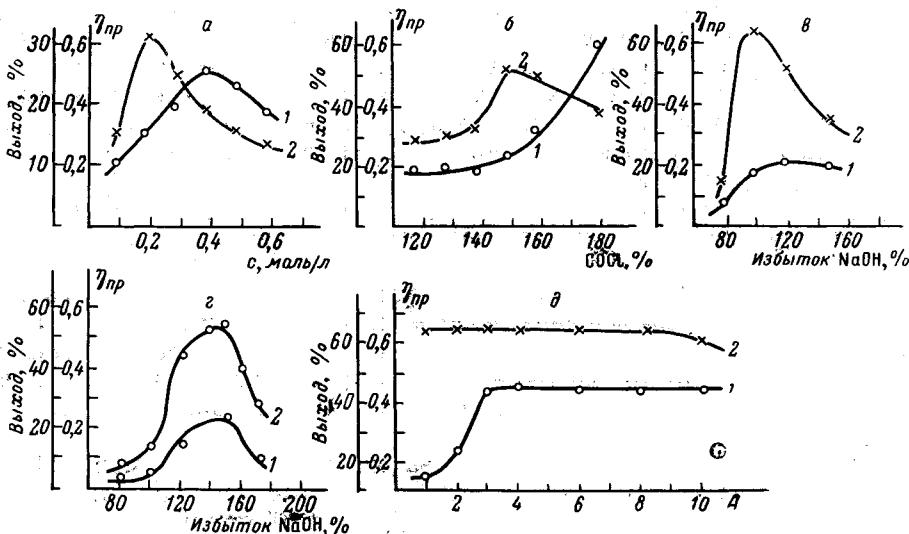


Рис. 1. Зависимость выхода и приведенной вязкости ПКУ-2: а — от концентрации исходных компонентов, б — от избытка фосгена при избытке щелочи 50%, в — от избытка NaOH при теоретическом количестве $COCl_2$, г — от избытка NaOH при 50%-ном избытке $COCl_2$, д — от кратности фосгенирования (4).

1 — Выход, 2 — приведенная вязкость

веществ. Во всех опытах для характеристики молекулярного веса определяли приведенную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (60 : 40 по весу) при 20°. В данной серии опытов концентрация исходных веществ изменялась в пределах 0,1—0,6 моль/л, а объем жидкой фазы оставался постоянным. Результаты опытов приведены на рис. 1, а.

Было установлено, что выход и приведенная вязкость полимера возрастают с увеличением концентрации реагирующих веществ с различной скоростью. Максимум приведенной вязкости приходится на концентрацию 0,2 моль/л, а выход — на 0,4 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации и выход, и вязкость уменьшаются. По-видимому, при применении концентрированных растворов реагирующих веществ образующий-

ся полимер сорбирует значительную часть жидкой фазы, затрудняя перемешивание, в результате чего уменьшается скорость диффузии реагентов в зону реакции, что ведет к снижению выхода и вязкости получаемого полимера.

Несовпадение концентраций, отвечающих максимумам выхода и приведенной вязкости, объясняется тем, что в процессе суспензионной межфазной поликонденсации с увеличением концентрации исходных веществ увеличивается вероятность столкновений молекул реагирующих веществ, а следовательно, и число растущих цепей; последнее приводит к заметному увеличению скорости образования полимера. В то же время величина отдельных макромолекул при этом уменьшается в результате прекращения роста полимерных цепей вследствие более быстрого образования олигомерных макромолекул, взаимодействие которых друг с другом затруднено их меньшей подвижностью.

Таким образом, для достижения оптимальных условий процесса необходим определенный уровень и соотношение концентрации реагентов. Оптимальное соотношение зависит от свойств реагентов, природы растворителя, скорости диффузии реагентов и образующихся олигомеров, количества полимера, образующегося в единице объема жидкой фазы и т. д., и подбирается экспериментально. Все дальнейшие опыты были проведены при концентрации исходных веществ 0,2 моль/л.

Из литературных данных известно, что избыток одного из компонентов оказывает большое влияние на реакцию поликонденсации. Так, Коршак, Виноградова и Лебедева установили, что при получении полиэфиров методом межфазной поликонденсации избыток одного из компонентов влияет на величину молекулярного веса и выход отрицательно [1]; в то же время при получении поликарбонатов аналогичным методом необходим довольно значительный избыток фосгена (50—70%), величина которого определяется выбором органического растворителя и природой диксида фенилалкана [2].

Представляло интерес исследовать влияние избытка фосгена на процесс межфазной суспензионной поликонденсации при получении ПКУ-2. Количество фосгена изменяли при постоянстве объемов реагирующих веществ в пределах от 100 до 180% от теоретически необходимого; количество NaOH составляло 150% от теоретического. Результаты опытов представлены на рис. 1, б.

Из экспериментальных данных следует, что с увеличением избытка фосгена выход и вязкость возрастают до определенного предела. Максимум приведенной вязкости приходится на 50%-ный избыток фосгена, т. е. на эквимолекулярное соотношение щелочи и фосгена. На кривой выхода отсутствует максимальное значение выхода ПКУ-2 — выход продолжает расти и достигает значения 60%.

Это позволяет предположить, что с увеличением избытка фосгена происходит блокировка растущих цепей макромолекул, рост цепи прекращается, и полимер выводится из сферы реакции. При этом уменьшается вязкость полученного продукта, но нарастает доля дифенола, вступившего в реакцию поликонденсации, что в свою очередь приводит к росту выхода полимера.

Закономерности, характерные для процесса межфазной поликонденсации в суспензии, были получены при исследовании зависимости выхода и молекулярного веса ПКУ-2 от концентрации щелочи.

Было проведено две серии опытов с целью выяснения влияния избытка щелочи: первая серия опытов — при теоретическом количестве фосгена, вторая — при избытке фосгена, равном 50%. Опыты проводили при постоянном объеме жидкой фазы и концентрации исходного уретана-2, равной 0,2 моль/л. Результаты опытов представлены на рис. 1, в и г.

Количество щелочи в опытах изменялось от 80 до 180% от теоретически необходимого. При рассмотрении рис. 1, в и г можно сделать вывод,

что уже незначительное отклонение количества щелочи (10%) от эквимолекулярного по отношению к фосгену приводит к снижению приведенной вязкости полимера и выхода ПКУ-2. Максимальные значения выхода и приведенной вязкости были получены лишь при эквимолекулярных соотношениях щелочи и фосгена, причем интересно отметить, что при использовании эквимолекулярных количеств всех реагентов ($C_{\text{уретан-2}} : C_{\text{COCl}_2} : C_{\text{NaOH}} = 0,2 : 0,2 : 0,4$) был получен ПКУ-2 со значением приведенной вязкости 0,64, что несколько превышает значение приведенной вязкости (0,58) ПКУ-2, полученного при следующем молярном соотношении исходных реагентов $C_{\text{уретан-2}} : C_{\text{COCl}_2} : C_{\text{NaOH}} = 0,2 : 0,3 : 0,6$.

Полученные зависимости не характерны для получения поликарбонатов межфазной поликонденсацией, которая обычно протекает при избытке щелочи и небольшом избытке фосгена; величина избытка определяется реакционной способностью диоксисоединений. По-видимому, эта особенность может быть объяснена тем, что в процессе суспензионной межфазной поликонденсации реакция протекает не в двухфазной системе, образованной двумя несмешивающимися растворами, а с участием третьей фазы — набухшего в щелочи исходного уретана-2.

Наличие такой сложной системы, вероятно, резко изменяет процессы диффузии реагентов и делает соизмеримыми скорости основной реакции уретана-2 с фосгеном и побочной реакции — гидролиза фосгена.

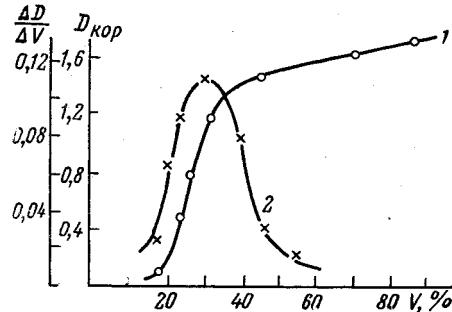


Рис. 2. Полидисперсность ПКУ-2: 1 — интегральная кривая, 2 — дифференциальная кривая

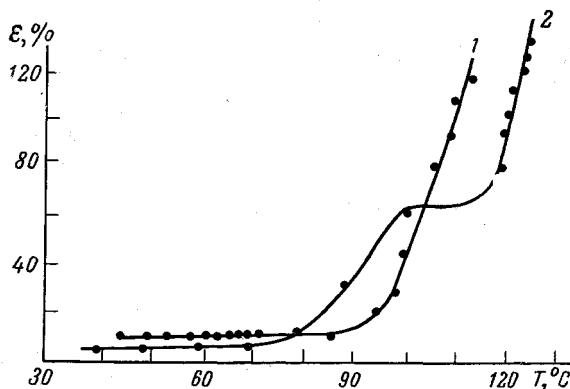


Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — гомополикарбонат, 2 — ПКУ-2

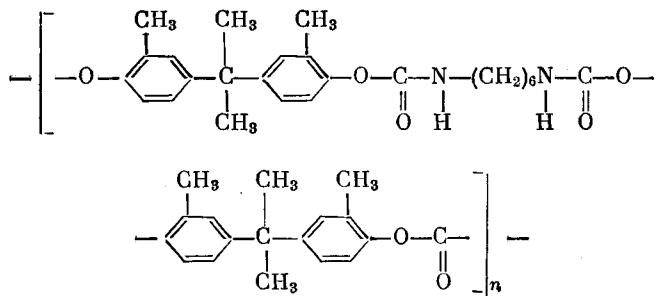
Попытка повысить выход и молекулярный вес методом многократного фосгенирования привела лишь к увеличению выхода ПКУ-2 с 15 до 45% после трехкратного фосгенирования. Дальнейшее увеличение кратности фосгенирования (до 10) не приводило к росту выхода и молекулярного веса. Полученные данные представлены на рис. 1, д.

Многократность обеспечивалась добавлением в реакционную систему после одночасового перемешивания последовательно теоретически рассчитанных количеств щелочи, катализатора и фосгена; при этом объем водной и органической фаз увеличивается. Анализ концевых групп полимера, полученного после первого фосгенирования, показал, что ПКУ-2 содержит 1,4% гидроксильных групп и 15% кислотных групп. Вероятно,

наличие нереакционноспособных кислотных групп COOH приводит к тому, что при многократном фосгенировании фенолятные группы уретана-2 легче вступают в реакцию с новыми порциями фосгена, что приводит к увеличению выхода ПКУ-2 при сохранении постоянной приведенной вязкости полимера.

Таким образом, был получен ПКУ-2 со значением приведенной вязкости 0,64 и выходом 45% и определены некоторые физико-химические показатели этого полимера.

Молекулярный вес ПКУ-2 равен 20 000 (определен методом светорассеяния); элементарное звено полимера:



Найдено, %: C 72,8; H 7,8; N 4,3.
 $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 73,0; H 7,8; N 4,1.

Кривые молекулярновесового распределения, полученные на основании результатов турбидиметрического титрования и характеризующие полидисперсность ПКУ-2, представлены на рис. 2. Они показывают, что ПКУ-2 имеет нормальную интегральную и дифференциальную кривые распределения по молекулярным весам; последняя имеет один хорошо выраженный максимум.

Термомеханические исследования ПКУ-2 были проведены на приборе Журкова. Полученные результаты представлены на рис. 3, на котором для сравнения приведена термомеханическая кривая, полученная при тех же условиях для гомополикарбоната (ПК) на основе 2,2-ди-(3-метил-4-окси-фенил)пропана.

Из рис. 3 видно, что ПКУ-2, в отличие от гомополикарбоната, характеризуется небольшой областью высокой эластичности, появление которой обусловлено введением в молекулу исходного диоксидифенилалкана фрагмента гексаметилендикарбаминовой кислоты. Наличие шести метиленовых групп понижает жесткость цепи и увеличивает число возможных конформаций макромолекул, что и ведет к появлению области высокой эластического состояния, характерной для эластомеров.

Из термомеханической кривой были ориентировочно определены: температура стеклования — для ПКУ-2 83—84°, для ПК 93° и температура текучести — для ПКУ-2 123°, для ПК 94°.

При 110—120° и давлении 6—7 кГ/см² были получены таблетки из ПКУ-2, твердость которых по Бринеллю составляет 18 кГ/мм². Термостабильность образца лежит в пределах 250°; потеря в весе при 200° составляет 4,5%.

При исследовании химических свойств была отмечена повышенная стойкость материала ко многим органическим растворителям (ПКУ-2 растворяется только в пиридине, трикрезоле и диметилформамиде) и щелочам. Так, кипячение образца полимера в 10%-ной NaOH в течение 24 час. приводит к уменьшению веса образца на 40%, причем вязкость полимера не изменяется. В аналогичных условиях образец ПК подвергается полной деструкции.

Выводы

1. Изучены некоторые закономерности межфазной суспензионной поликонденсации уретанодержащего диоксифенилалкана (4-[2-(3-метил-4-оксифенил)изопропил]-2-метилфенилового эфира гексаметилендикарбаминовой кислоты) и фосгена.

2. Установлено, что при синтезе ПКУ-2 оптимальными условиями являются концентрация исходных веществ 0,2 моль/л; применение многократного фосгенирования приводит к увеличению выхода полимера с 15 до 45 %.

3. При применении трехкратного фосгенирования получен ПКУ-2 с выходом 45 % от теории и молекулярным весом 20 000 и определены его физико-химические свойства.

4. Отмечена повышенная устойчивость ПКУ-2 к щелочному гидролизу и к действию многих органических растворителей и наличие незначительной области высокоэластического состояния.

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

Поступила в редакцию
19 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 977, 1162, 1960.
2. Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1964.
3. О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, И. П. Лосев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF POLYURETHANECARBONATE (PUC) BASED ON 4-[2-(3-METHYL-4-OXYPHENYL)ISOPROPYL]-2-METHYLPHENYL ESTER OF HEXAMETHYLENEDICARBAMIC ACID AND PHOSGENE

O. V. Smirnova, H. S. Kolesnikov, M. A. Vlasova, O. A. Ledneva

Summary

Some features of the interphase suspension polycondensation of urethane containing dioxydiphenylalkane resulted in PUC-2 formation were studied. If were established the optimum conditions of PUC-2 synthesis such as initial reagents concentration of 0,2 mol/l, repeated (3—4 times) phosgenation necessary for the yield increase. The molecular weight and the physico-chemical properties of polyurethanecarbonate were determined. It was noted the enhanced PUC-2 resistance against alkali hydrolysis and against action of a number of organic solvents.