

УДК 678.674

**СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ  
НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИ-3-МЕТИЛФЕНИЛ)МЕТАНА**

*Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Саид Али Хасан*

Поликарбонат на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метана принадлежит к числу поликарбонатов, содержащих у атома углерода, соединяющего ароматические циклы, только атомы водорода. Это обстоятельство накладывает, по-видимому, определенный отпечаток на свойства поликарбоната, например, растворимость, температуру стеклования, термостабильность и т. п. Замещение атомов водорода у центрального атома углерода дифенола приводит к изменению свойств поликарбонатов, полученных из таких дифенолов [1].

Поскольку в свойствах смешанных полимеров в какой-то мере отражаются свойства соответствующих гомополимеров и одновременно появляются новые свойства, нам представлялось интересным проведение работы по синтезу и изучению свойств смешанных поликарбонатов на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метана (ДОММ). В качестве второго дифенола были использованы 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропан (ДОМП), 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексан (ДОМЦ) и ди-(4-окси-2-метилфенил)фенилметан (ДОМФМ).

Поликонденсацию фосгена со смесями дифенолов проводили на поверхности раздела фаз по методике, описанной ранее [2]. В качестве органического растворителя применяли хлористый метилен; катализатором служил триэтиламин (0,5% от веса дифенола). Соотношение фосген : смесь дифенолов : едкий натр было такое же, как в [2]. Удельные вязкости определяли при 20° для растворов 0,5 г смешанного поликарбоната в 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (за исключением оговоренных случаев, когда в качестве растворителя применяли тетрахлорэтан).

В табл. 1—3 приведено влияние молярного соотношения дифенолов в исходной смеси на выход и удельную вязкость растворов.

Из табл. 1—3 видно, что при увеличении содержания ДОММ в исходной смеси дифенолов до 60 мол.% выходы смешанных поликарбонатов практически остаются постоянными, и только при дальнейшем увеличении содержания ДОММ выходы начинают заметно уменьшаться. Это, по-видимому, связано с ухудшением растворимости образующегося смешанного поликарбоната в хлористом метилене (который применяется в качестве органического растворителя) при высоком содержании в смешанном поликарбонате основных звеньев, содержащих остатки ДОММ. Поликарбонат из ДОММ в хлористом метилене не растворим, но растворяется в тетрахлорэтане. Подтверждением высказанного предположения является, по нашему мнению, нерастворимость в хлористом метилене смешанных поликарбонатов, полученных при высоком содержании ДОММ в исходной смеси дифенолов, в связи с чем удельные вязкости таких смешанных поликарбонатов определяли в тетрахлорэтане.

Таблица 1

## Смешанные поликарбонаты на основе ДОММ и ДОМП

(Суммарная концентрация дифенолов 0,9 моль/л)

Молярное соотношение ДОМП:ДОММ	Выход переосажденного поликарбоната, %	Уд. вязкость переосажденного поликарбоната	Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости · 10 <sup>-4</sup> , кГ/см <sup>2</sup>
0,89:0,11	85	0,32	641	31	1,30
0,78:0,22	81	0,30	554	29	1,30
0,67:0,33	78	0,33	523	38	0,97
0,56:0,44	80	0,32	620	31	1,26
0,50:0,50	85	0,33	564	39	1,13
0,44:0,56	72	0,31	290	37	0,70
0,33:0,67	60	0,58*	275	33	0,60
0,22:0,78	52	0,52*	256	22	1,25
0,11:0,89	48	0,50*	250	12	1,25

\* В тетрахлорэтане.

Таблица 2

## Смешанные поликарбонаты на основе ДОММ и ДОМЦ

(Суммарная концентрация дифенолов 0,8 моль/л)

Молярное соотношение ДОМЦ:ДОММ	Выход переосажденного поликарбоната, %	Уд. вязкость переосажденного поликарбоната	Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости · 10 <sup>-4</sup> , кГ/см <sup>2</sup>
0,88:0,12	82	0,33	434	23	0,89
0,75:0,25	81	0,30	532	29	1,50
0,63:0,37	78	0,32	496	21	1,38
0,50:0,50	75	0,32	416	38	0,96
0,37:0,63	66	0,28	399	59	0,77
0,25:0,75	55	0,55*	387	59	0,67
0,12:0,88	52	0,52*	329	24	1,17

\* В тетрахлорэтане.

Таблица 3

## Смешанные поликарбонаты на основе ДОММ и ДОМФМ

(Суммарная концентрация дифенолов 0,6 моль/л)

Молярное соотношение ДОМФМ:ДОММ	Выход переосажденного поликарбоната, %	Уд. вязкость переосажденного поликарбоната	Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости · 10 <sup>-4</sup> , кГ/см <sup>2</sup>
0,83:0,17	82	0,32	789	14	2,13
0,67:0,33	80	0,31	532	18	2,14
0,50:0,50	75	0,37	500	28	1,08
0,33:0,67	58	0,28	530	32	0,83
0,17:0,83	51	0,65*	448	24	1,10

\* В тетрахлорэтане.

Интересно отметить, что увеличение объема заместителя у атома углерода, связывающего ароматические циклы, приводит к тому, что потеря растворимости в хлористом метилене наблюдается при большем содержании ДОММ в исходной смеси дифенолов (табл. 1—3).

Выделение образующегося смешанного поликарбоната в ходе синтеза в отдельную фазу приводит к прекращению роста молекул поликарбоната, уменьшению выхода и молекулярного веса смешанных поликарбонатов. Из табл. 1 видно, что при увеличении содержания ДОММ в исходной

смеси дифенолов с 67 до 89 мол. % удельная вязкость смешанного поликарбоната понижается с 0,58 до 0,50 (в тетрахлорэтане); сопоставление с удельными вязкостями растворов в хлористом метилене не может быть проведено в связи с различным характером взаимодействия полимер — растворитель.

ИК-спектроскопия показала, что смешанные поликарбонаты содержат остатки обоих взятых в реакцию дифенолов. Турбидиметрическим титрованием было установлено, что продукты поликонденсации смесей дифенолов с фосгеном являются смешанными поликарбонатами, а не смесями двух гомополикарбонатов.

Температуры стеклования ( $T_c$ ) смешанных поликарбонатов, найденные из термомеханических кривых, снятых на приборе Цетлина (пуансон диаметром 4 мм, нагрузка 100 г), зависят от состава смешанных поликарбонатов. К сожалению, результаты элементарного анализа не могли быть использованы для определения истинного состава смешанных поликарбонатов и приходилось принимать соотношение остатков дифенолов в смешанных поликарбонатах равным соотношению дифенолов в исходной смеси последних. Однако мы полагаем, что ошибка в рассматриваемых случаях была невелика, так как строение оксиарильных групп дифенолов



в трех случаях было одинаковым

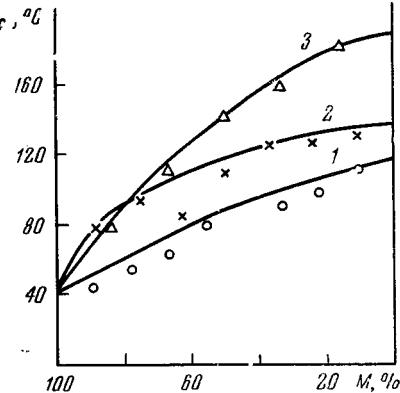
$(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-)$ , , а в одном случае



отличалось положением  $\text{CH}_3$ -группы  $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)-\text{O}-)$ . Зависимость

$T_c$  от состава исходной смеси дифенолов приведена на рисунке, из которого видно, что с увеличением содержания ДОММ в исходной смеси дифенолов  $T_c$  смешанных поликарбонатов понижается, не проходя через минимум, как это наблюдается у других смешанных полимеров, например, смешанных полиамидов [3]. Зависимость  $T_c$  смешанных поликарбонатов от содержания ДОММ в исходной смеси дифенолов не является линейной, но приближается к ней. Мы полагаем, что в этом случае, как и в случае смешанных поликарбонатов на основе 2,2-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)-пропана [4], имеет место изоморфное замещение одного элементарного звена макромолекулы другим звеном равной длины. Отклонения от линейной зависимости являются следствием изменения плотности упаковки макромолекул, обусловленным различием в величине заместителей у центрального углеродного атома. Наименьшее отклонение от линейной зависимости наблюдается у смешанных поликарбонатов на основе ДОММ и ДОМЦ; в этом случае заместитель у центрального углеродного атома второго дифенола ( $\text{CH}_3$ ) имеет небольшой объем и мало влияет на плотность упаковки макромолекул. При замене части ДОММ дифенолом ДОМЦ, содержащим заместитель большого объема ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), отклонение зависимости « $T_c$  — состав смеси дифенолов» является максимальным.

Из переосажденных поликарбонатов методом полива растворов в хлористом метилене или в тетрахлорэтане были получены пленки, для кото-



Изменение температуры стеклования смешанных поликарбонатов в зависимости от состава:

1 — ДОММ + ДОММ, 2 — ДОМП + ДОММ, 3 — ДОМФМ — ДОММ. М — содержание ДОММ в исходной смеси дифенолов

рых были определены механические свойства; полученные результаты приведены в табл. 1—3.

Из этих таблиц видно, что с увеличением содержания ДОММ в исходной смеси дифенолов прочность поликарбоната при растяжении понижается. Это является, по-видимому, следствием большей гибкости основных звеньев, включающих остатки ДОММ.

Для смешанных поликарбонатов, полученных из равномерных смесей дифенолов, были определены поверхностное сопротивление, удельное объемное сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь, пробивная напряженность, стойкость к действию 9 н. NaOH и потери веса при 300 и 400°. Потери веса определяли в дериватографе (скорость повышения температуры 5 град/мин). Полученные результаты приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4  
Диэлектрические свойства смешанных поликарбонатов и их термическая стабильность

Исходные дифенолы	Поверхностное сопротивление, ом	Уд. объемное сопротивление, ом·см	$\operatorname{tg}\delta$	Пробивная напряженность, кВ/мм	Потеря веса (%) при	
					300°	400°
ДОМП + ДОММ	$> 5 \cdot 10^{12}$	$7,0 \cdot 10^{15}$	0,0039	102	4,0	36,2
ДОМЦ + ДОММ	$6 \cdot 10^{11}$	$9,6 \cdot 10^{15}$	0,0049	142	2,3	34,7
ДОМФМ + ДОММ	$3 \cdot 10^{12}$	$9,6 \cdot 10^{14}$	0,0037	158	3,7	9,0

Таблица 5  
Гидролитическая стойкость смешанных поликарбонатов

Поликарбонат на основе	Потеря веса (%) в 9 н. NaOH через		Выход перекристаллизованного поликарбоната после опыта, %	Уд. вязкость		Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>		Удлинение при разрыве, %	
	68 час.	11 суток		до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта
	67	64	Полный гидролиз	— —	0,50 0,45	— —	— —	— —	— —
Диана (макролон) Диана (дифлон)									
ДОМП + ДОММ	0,20	7,6	77	0,33	0,31	564	355	39	24
ДОМЦ + ДОММ	0,16	7,0	79	0,32	0,30	416	382	38	11
ДОМФМ + ДОММ	1'5	7,4	75	0,37	0,33	500	425	28	24

Примечание. Данные «после опыта» относятся к образцам, подвергшимся действию 9 н. NaOH в течение 11 суток.

Для сравнения в табл. 5 приведены результаты определения гидролитической стойкости поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана.

Из табл. 5 видно, что синтезированные смешанные поликарбонаты обладают повышенной гидролитической стойкостью при действии 9 н. NaOH по сравнению с поликарбонатом на основе диана. Это связано, по-видимому, как с экранирующим действием метильных групп, находящихся в орто-положении к сложноэфирной группе, так и с изменением электронной плотности связи C—O в сложноэфирной группе вследствие электронодонорного характера упомянутых метильных групп.

### Выводы

1. Синтезированы смешанные поликарбонаты действием фосгена на смеси ди-(4-окси-3-метилфенил)метана с 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)-пропаном, 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексаном и ди-(4-окси-2-ме-

тилфенил) фенилметаном и изучено влияние состава поликарбонатов на их свойства.

2. Монотонное изменение температур стеклования смешанных поликарбонатов при изменении их состава свидетельствует об изоморфном замещении основных звеньев полимеров при замене одного дифенола другим.

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

Поступила в редакцию  
28 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Christopher, D. W. Fox, Polycarbonates, New. York, Reinhold Publish. Corp., 1962.
2. О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, И. П. Лосев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, 1962, стр. 342, 344.
4. Эль Сайд Али Хасан, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 7, 729, 1965.

### MIXED POLYCARBONATES FROM DI-(4-HYDROXY-3-METHYLPHENYL)METHANE

*H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, El' Said Ali Khasan*

#### Summary

By interaction of phosgene with mixtures of di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)methane with 2,2-di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane, 1,1-di-(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexane and di-(4-hydroxy-2-phenylmethyl)phenylmethane the mixed polycarbonates of different composition are synthesized. The glass temperatures of the mixed polycarbonates being monotonously changed with composition that points out the isomorphous substitution of the main polymer units of one diphenole to the other. It was determined the mechanical and dielectric properties of films of the mixed polycarbonates. The hydrolytic resistance of the mixed polycarbonates obtained against 9 N NaOH is considerably higher than that of polycarbonates based on diane.