

УДК 541.64+678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА  
НА ОСНОВЕ 1,1-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТАНА  
И ФОСГЕНА

*О. В. Смирнова, Е. В. Коросина, Г. С. Колесников,  
А. М. Липкин, С. И. Кузина*

Проведенные ранее работы по получению поликарбонатов на основе различных дифенолов позволили установить некоторые зависимости свойств поликарбонатов от строения исходного дифенола. Так, несимметричность и затрудненность ориентации полимерных молекул уменьшают способность к кристаллизации в пленочных материалах вследствие увеличения доли аморфной фазы в полимере [1]. Введение атомов галоида в основное звено полимера увеличивает механическую прочность поликарбоната и пленочных материалов на его основе [2, 3]. Наличие метильных групп в фенильных ядрах придает поликарбонату повышенную стойкость к гидролизу [3, 4].

Объектом настоящего исследования явилось изучение основных зависимостей реакции поликонденсации на поверхности раздела фаз 1,1-ди-(4-оксифенил)цикlopентана (ДФЦП) и фосгена, исследование свойств полученного полимера и пленочных материалов на его основе и возможности их применения в качестве теплостойких пленочных диэлектриков.

Экспериментальная часть

ДФЦП получали конденсацией цикlopентанона и фенола в присутствии кислых катализаторов [5]. После промывки бензolem и перекристаллизации из разбавленной уксусной кислоты был выделен 1,1-ди-(4-оксифенил)цикlopентан с т. пл. 154–155°; выход 45–65% от теоретического.

Найдено, %: С 79,50; 79,40; Н 7,14; 7,12; ОН-групп 13,45; 13,40;  $M$  253,2; 253,8 (криоскопия).

$C_{17}H_{18}O_2$ . Вычислено, %: С 80,28; Н 7,13; ОН-групп 13,38;  $M$  254,13.

Получение поликарбоната на основе ДФЦП. Для проведения поликонденсации на поверхности раздела фаз применяли водно-щелочной раствор ДФЦП и раствор фосгена в метиленхлориде. После смешения обоих растворов происходит образование поликарбоната как в присутствии катализатора, так и без него. Продолжительность реакции 1 час. После окончания реакции поликарбонат получался в виде раствора в метиленхлориде. Этот раствор промывали несколько раз разбавленной соляной или серной кислотой до слабокислой реакции водного слоя, затем многократно промывали дистиллированной водой, тщательно отделяли органический слой от водного и отгоняли воду с частью растворителя. Сухой раствор поликарбоната фильтровали и выделяли поликарбонат или отгонкой растворителя, или осаждением нерастворителем.

Для определения оптимальных условий получения поликарбоната на основе ДФЦП и фосгена были выяснены зависимости выхода и приведенной вязкости (для раствора 0,5 г поликарбоната в 100 мл  $CH_2Cl_2$ ) от концентрации компонентов, избытка щелочи, избытка фосгена, соотношения объемов фаз и концентрации катализатора. В основу каждой последующей серии опытов были положены оптимальные условия по приведенной вязкости и выходу, найденные в предыдущей серии. Результаты опытов приведены ниже.

## Обсуждение результатов

Для определения зависимости приведенной вязкости поликарбоната на основе ДФЦП от концентрации исходных компонентов в водной и органических фазах была проведена серия опытов при применении молярных соотношений ДФЦП, фосгена и щелочи, равных 1:1:2 соответственно; результаты опытов представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, при получении поликарбоната на основе ДФЦП возможно проведение реакции поликонденсации при применении растворов с концентрацией 0,6—0,7 моль/л, что объясняется высокой растворимостью дифенолята из ДФЦП в воде.

При проведении опытов по определению оптимального количества щелочи в водной фазе было установлено, что при применении теоретически необходимых количеств щелочи и ДФЦП наблюдается низкий выход поликарбоната с небольшой приведенной вязкостью. В этом случае имеет место недостаток едкого натра для перевода всего количества ДФЦП в дифенолят, так как часть едкого натра расходуется на гидролиз фосгена; поэтому необходимо применять избыток щелочи. Результаты опытов, проведенных для выяснения зависимости выхода и приведенной вязкости поликарбоната от количества щелочи в водной фазе, представлены ниже:

Концентрация NaOH, моль/л	1,4	2,45	2,8	3,5	4,2	5,6	7,00
Избыток NaOH, %	0	75	100	150	200	300	500
Выход, %	71	71,6	79,8	80	88	68	67,8
$\eta_{\text{прив}}$	0,42	1,3	1,4	1,7	3	2,1	0,6

П р и м е ч а н и е. Концентрация ДФЦП и фосгена — 0,7 моль/л.

Как видно из приведенных данных, оптимальным количеством щелочи при получении поликарбоната на основе ДФЦП с максимальным выходом и молекулярным весом является избыток NaOH в водно-щелочной фазе, равный 150—200%; дальнейшее увеличение содержания NaOH в водно-щелочной фазе вызывает уменьшение выхода вследствие ускорения гидролиза  $\text{COCl}_2$  и падение молекулярного веса в результате более быстрого гидролиза концевых хлорформиатных групп растущих цепей и образования одинаковых концевых групп, не способных к дальнейшему взаимодействию.

Как было показано ранее [3], для получения хорошего выхода поликарбоната с высоким молекулярным весом необходим избыток  $\text{COCl}_2$  (вследствие повышенного расхода его в результате гидролиза), причем избыточные количества щелочи (свыше теоретически необходимого по отношению к дифенолу) и фосгена взаимосвязаны и должны устанавливаться экспериментальным путем.

Ниже приведена зависимость выхода и приведенной вязкости поликарбоната (при применении 200%-ного избытка щелочи) от избытка фосгена. На основании экспериментальных данных было установлено, что при получении поликарбоната на основе ДФЦП необходим избыток  $\text{COCl}_2$  в количестве 30% (по отношению к эквимолекулярному) при избытке щелочи, равном 200%:

Концентрация $\text{COCl}_2$ , моль/л	0,7	0,77	0,84	0,91	1,05	1,16
Избыток $\text{COCl}_2$ , %	0	10	20	30	50	65
Выход, %	88	88,2	88,7	92	75	71
$\eta_{\text{прив}}$	3	3	3,2	3,5	2,3	1

Недостаток  $\text{COCl}_2$  в органической фазе, так же как и избыток, приводит к уменьшению молекулярного веса и выхода полимера. Большой избыток

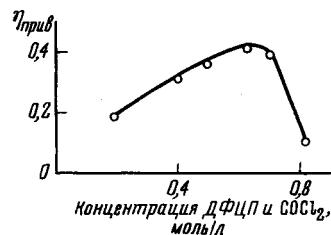


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости поликарбоната от концентрации компонентов

$\text{COCl}_2$  приводит к образованию макромолекул с одинаковыми хлорформиатными концевыми группами и к прекращению роста полимерной цепи.

При проведении реакции поликонденсации с целью получения на поверхности раздела фаз поликарбоната было установлено [6], что большое значение имеет природа используемого органического растворителя. Если в начале процесса поликонденсации на поверхности раздела фаз роль органического растворителя сводится к растворению фосгена и уменьшению гидролиза последнего, то после того, как началось образование олигомеров и полимеров, органическая фаза должна растворять образовавшиеся продукты поликонденсации для обеспечения дальнейшего взаимодействия концевых групп растущих макромолекул. Если же образующийся поликарбонат не растворяется в органической фазе, то он выводится из сферы реакции

в виде новой фазы и рост макромолекул прекращается, как это было показано ранее [7].

При получении поликарбоната на основе ДФЦП лучшие результаты по молекулярному весу и выходу были получены при применении метиленхлорида при соотношении водной и органической фаз 1 : 1.

При синтезе поликарбоната на основе ДФЦП в качестве катализаторов были применены различные третичные амины и четвертичные аммониевые основания и соли. Поликарбонат наибольшего молекулярного веса был получен при применении в качестве катализатора триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ); на рис. 2 пред-

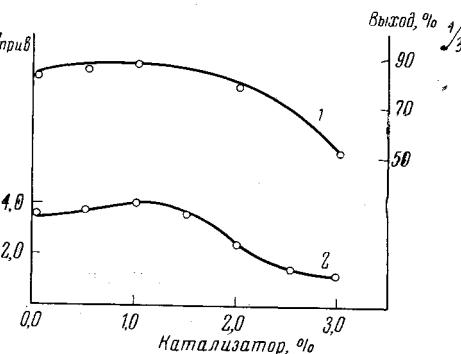


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и приведенной вязкости (2) поликарбоната от концентрации катализатора

ставлена зависимость выхода и приведенной вязкости поликарбоната от содержания ТЭБАХ в реакционной смеси (% от веса ДФЦП).

Как видно из приведенной зависимости, оптимальным количеством ТЭБАХ при получении поликарбоната на основе ДФЦП является 0,6—1,2 вес. % от ДФЦП. Увеличение содержания в реакционной смеси ката-

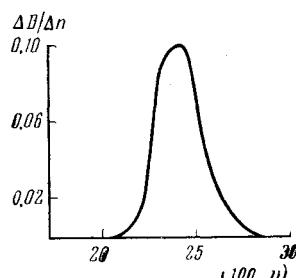


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам (турбидиметрия)

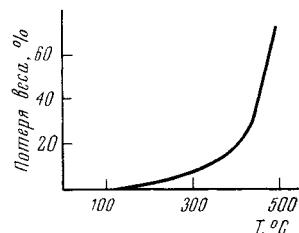


Рис. 4. Термостабильность образца поликарбоната

лизатора, являющегося сильным основанием, приводит к усилинию гидролиза концевых хлорформиатных групп растущих макромолекул, накапливанию карбоксильных групп на концах макромолекул и прекращению роста полимерных цепей [3, 7].

Поликарбонат, полученный на основе ДФЦП в оптимальных условиях, имел т. пл. 205—215° (в капилляре) и хорошо растворялся в хлорированных углеводородах.

На рис. 3 приведена дифференциальная кривая распределения синтезированного поликарбоната по молекулярным весам, полученная методом турбидиметрического титрования.

Термостабильность образца поликарбоната на основе ДФЦП была определена термогравиметрическим методом на дериватографе и представлена на рис. 4.

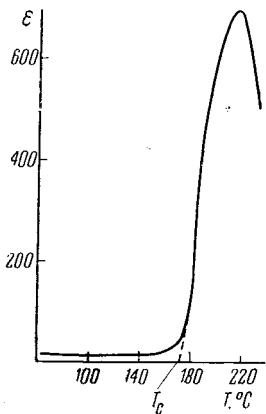


Рис. 5

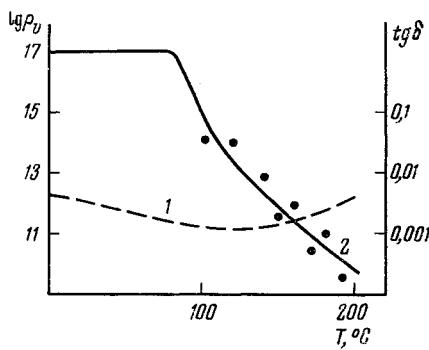


Рис. 6

Рис. 5. Термомеханическая кривая образца поликарбоната

Рис. 6. Изменение  $\operatorname{tg} \delta$  (1) и  $\rho_v$  (2) в зависимости от температуры

Исследование термомеханических свойств поликарбоната проводилось на весах Каргина и представлено на рис. 5. Температура стеклования, полученная на основании этой кривой, равна 166°.

Методом полива из 20%-ного раствора полимера в метиленхлориде были получены прозрачные пленки, результаты испытаний которых представлены ниже:

Прочность при растяжении	750 кГ/см²
Удлинение при разрыве	40%
Влагопоглощение (максимальное)	0,2%
$\operatorname{tg} \delta$	0,004
Уд. объемное сопротивление	$1 \cdot 10^{17}$ ом · см

Результаты испытаний диэлектрических свойств поликарбоната при различных температурах представлены на рис. 6 и показывают, что  $\operatorname{tg} \delta$  пленок ДФЦП мало изменяется до 180° и они могут быть использованы в качестве пленочных диэлектриков, работающих при повышенных температурах.

### Выводы

1. Получен поликарбонат на основе 1,1-ди-(4-оксифенил)цикlopентана методом поликонденсации на поверхности раздела фаз и найдены оптимальные условия синтеза.

2. Определены физико-механические свойства полученного поликарбоната и установлено, что пленки из него пригодны для эксплуатации при повышенных температурах.

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

Поступила в редакцию  
28 IV 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина. Высокомолек. соед., 5, 1941, 1963.
2. С. Б. Ерофеева, Диссертация, 1963.
3. Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1964.
4. О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, И. П. Лосев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.
5. J. Van-Vlaun, Liebigs, Ann. Chem., 472, 1, 1929.
6. Э. Хорват, Диссертация, 1961.
7. Г. С. Колесников, Эль Сайд Али Хасан, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., 7, 129, 1965.

## SYNTHESIS AND STUDY OF POLYCARBONATE FROM 1,1-DI-(4-HYDROXYPHENYL)CYCLOPENTANE AND PHOSGENE

*O. V. Smirnova, E. V. Korovina, H. S. Kolesnikov,  
A. M. Lipkina, S. I. Kuzina*

### Summary

By condensation of cyclopentanone with phenole it was synthesized 1,1-di-(4-hydroxyphenyl)cyclopentane (DPhCP). On the basis of DPhCP the polycarbonate was prepared by means of interphasial polycondensation. The optimum condition of the polycarbonate were worked out these are reagents concentration in solutions, alkali excess in alkaline aqueous phase, phosgene excess and catalyst concentration. It was studied the thermomechanical properties, polydispersity and heat resistance. Transparent polycarbonate films were cast from 20% solutions in methylene chloride, and their physico-mechanical and dielectric properties were characterized.  $\text{tg } \delta$  the films does not change up to 180° C and they can be used as dielectrics.