

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

УДК 541.64:678.674:678.86

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина,
А. П. Крыльцова

Известны различные способы модификации поликарбонатов введением в линейную молекулу полимера основных звеньев, отличающихся составом и строением. Так, могут быть получены поликарбонаты, содержащие фрагменты полимера на основе различных дифенолов и дихлорангидрида угольной кислоты [1] или на основе дифенола и смеси различных дихлорангидридов [2]. Для получения полимера, содержащего в основной цепи фосфор, был использован 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексан (ДОФЦ) и смеси различного состава дихлорангидридов угольной и фенилфосфорной (ДХФФК) кислот. Цель этой работы — определение оптимальных условий синтеза фосфорсодержащего поликарбоната, изучение свойств полимера и пленок на его основе в зависимости от состава полимера и сравнение некоторых свойств модифицированного фосфором полимера со свойствами гомополикарбоната на основе ДОФЦ и фосгена.

Экспериментальная часть

Синтез ДХФФК [3]. Исходными веществами для получения ДХФФК является фенол и хлорокись фосфора, которые берут в мольных соотношениях 1:1 в присутствии безводного CaCl_2 в качестве катализатора (3 вес.% от фенола). После перегонки реакционной смеси в вакууме отбирали фракцию с т. кип. $105-108^\circ/8-10 \text{ мм}$; выход ДХФФК составляет 75,3% от теоретич., n_D 1,522; d_4^{20} 1,409, что совпадает с литературными данными [3].

Синтез фосфорсодержащего поликарбоната проводили методом поликонденсации на поверхности раздела фаз в реакционной пробирке, снабженной мешалкой. К приготовленному раствору ДОФЦ в растворе щелочи добавляли метиленхлорид, реакционную смесь перемешивали в течение 15—20 мин. при $15-18^\circ$ и вводили 10% от общего количества катализатора (тритилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ)), общее количество которого составляло 1% от ДОФЦХ, затем к реакционной смеси добавляли раствор ДХФФК в метиленхлориде нужной концентрации и смесь перемешивали в течение 10—15 мин., после чего выделение HCl обычно прекращалось. После этого вводили раствор COCl_2 в метиленхлориде и через 10—15 мин. добавляли остальные 90% раствора ТЭБАХ и перемешивание продолжали в течение 45—60 мин. По истечении этого времени реакционная смесь становилась вязкой и разделялась на 2 слоя. Верхний слой (водно-щелочной) декантировали, а к органическому, содержащему полимер, добавляли воду и 10%-ный раствор H_2SO_4 до слабокислой реакции и перемешивали в течение 10—20 мин. После удаления метиленхлорида отгонкой с водяным паром был получен полимер в твердом виде. После сушки полимера при $60-100^\circ$ до постоянного веса его снова растворяли в метиленхлориде, раствор фильтровали и переосаждали метанолом. Полимеры были получены в виде порошков белого цвета с т. пл. $240-255^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий синтеза фосфорсодержащего поликарбоната и получения полимера с высокой приведенной вязкостью были проведены опыты, в которых количество дихлорангидридов в смеси было взято в эквимолекулярном соотношении с дифенолом, а содержание

ДХФФК в этой смеси изменялось от 0 до 100 мол. % (рис. 1). Для некоторых смесей ДХФФК с фосгеном была проведена поликонденсация с ДОФЦ с избытком дихлорангидридов, равным 20 и 30 %. Во всех случаях были получены полимеры с низкой приведенной вязкостью, на основе которых были получены хрупкие пленки. Только при 10 %-ном содержании ДХФФК в смеси дихлорангидридов, взятой в избытке, равном 30 %, были получены прочные прозрачные пленки с высокими механическими характеристиками.

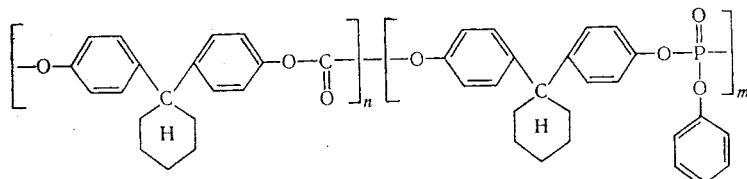
Как известно, большое влияние на молекулярный вес поликарбонатов оказывает количество щелочи, взятое для синтеза полимера, а также природа катализатора. Серия опытов по установлению зависимости приведенной вязкости от количества щелочи в водной фазе и природы катализатора (ТЭА — триэтиламин, ТЭБАХ — триэтилбензиламмонийхлорид) была проведена при содержании в смеси дихлорангидридов 10 % ДХФФК; условия и полученные результаты представлены в табл. 1.

Количество NaOH, мол. % от теоретич.	Избыток дихлорангидридов, мол. %	Катализатор, 1% от ДОФЦ	$\eta_{\text{пр}}$
150	0	ТЭА	0,580
150	40	ТЭА	0,630
150	30	ТЭА	0,765
150	30	ТЭБАХ	0,816
200	30	ТЭБАХ	0,715

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, оптимальными условиями синтеза фосфорсодержащего поликарбоната с высокой приведенной вязкостью и хорошими физико-механическими показателями пленок на его основе является применение 150 % щелочи (от теоретич.) и использование смеси дихлорангидридов, содержащей 10 мол. % ДХФФК; смесь дихлорангидридов необходимо брать в 30 %-ном избытке по отношению к ДОФЦ. В этом случае был получен полимер с содержанием 2,07 % фосфора, т. пл. 240—254° (в капилляре).

Турбидиметрическое титрование показало, что продукт реакции является смешанным полимером, а не смесью двух гомополимеров (рис. 2).

На основании результатов анализа было вычислено, что полученный полимер содержит основные звенья



в соотношении $n : m = 4 : 1$.

Термомеханические свойства полученного фосфорсодержащего поликарбоната были сняты на приборе Цетлина (см. рис. 3). Температура размягчения для фосфорсодержащего поликарбоната находится в интервале

Таблица 2

Термостабильность фосфорсодержащего поликарбоната

Поликарбонаты	Потеря в весе (%) при				
	100°	200°	300°	400°	500°
Фосфорсодержащий поликарбонат	0,0	3,7	3,7	5,7	42,3
Гомополикарбонат	0,0	6,0	7,3	8,5	85,3

ле температур 175—180°, и полимер способен переходить в высокоэластическое состояние.

Термостабильность фосфорсодержащего поликарбоната была определена по сравнению с термостабильностью гомополикарбоната на основе ДОФЦ и фосгена с таким же молекулярным весом; определение проводили на дериватографе термогравиметрическим методом. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

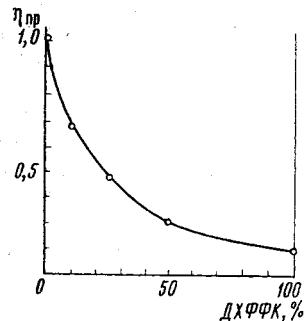


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимера от содержания ДХФК в смеси дихлорангидридов

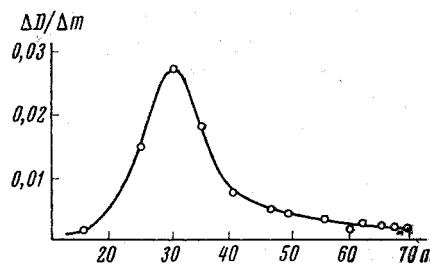


Рис. 2. Дифференциальная кривая молекулярновесового распределения фосфорсодержащего поликарбоната

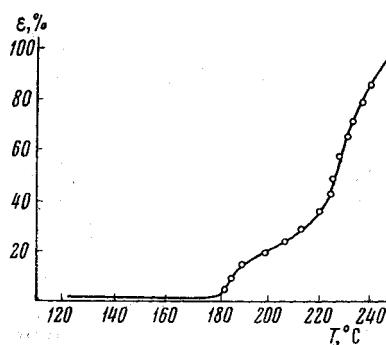


Рис. 3. Термомеханические свойства фосфорсодержащего поликарбоната

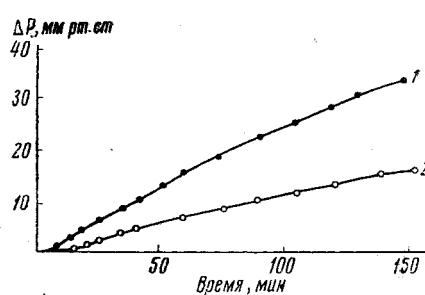


Рис. 4. Термоокислительная деструкция образцов полимера при 260° и давлении кислорода 300 мм рт. ст.:

1 — поликарбонат на основе ДОФЦ; 2 — фосфорсодержащий поликарбонат

Как видно из табл. 2, потеря в весе поликарбоната, содержащего фосфор, вдвое меньше, чем в случае гомополикарбоната на основе ДОФЦ.

Термоокислительную деструкцию фосфорсодержащего поликарбоната изучали на статической установке также в сравнении с образцом гомополикарбоната на основе ДОФЦ при 260° и давлении кислорода 300 мм рт. ст. Результаты испытаний приведены на рис. 4.

Как видно из табл. 2 и рис. 4, введение фосфора в линейную цепь поликарбоната уменьшает потерю в весе образцом полимера в атмосфере воздуха при нагревании до 500°; при этом резко понижается способность к окислению при повышенной температуре.

Исследование пленок. Из 15—20%-ного раствора в метиленхлориде полимера, содержащего 2% фосфора, были получены прозрачные бесцветные пленки, для которых определены физико-механические свойства:

Прочность при растяжении, кГ/см ²	700—770
Удлинение при разрыве, %	21
Водопоглощение (максимальное), %	0,63
Потеря в весе при действии 9 н. NaOH за 24 часа, %	11
Диэлектрическая проницаемость	4,54
Тангенс угла диэлектрических потерь	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Выводы

1. Методом поликонденсации на поверхности раздела фаз получен фосфорсодержащий поликарбонат на основе 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана и смеси дихлорангидридов угольной и фенилфосфорной кислот.

2. Установлено, что введение фосфора в линейную макромолекулу поликарбоната повышает устойчивость полимера к термоокислительной деструкции и уменьшает потерю в весе при нагревании до 500° вдвое по сравнению с гомополикарбонатом на основе 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана.

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

Поступила в редакцию
23 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед.,
A9, 684, 1967.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Высокомолек. соед.,
A9, 1012, 1967.
- И. К. Рубцова, Р. О. Жилина, Ж. прикл. химии, 32, 2604, 1959.

SYNTHESIS OF PHOSPHOROUS CONTAINING POLYCARBONATES

H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, E. V. Korovina, A. P. Kryl'tsova

Summary

Phosphonated polycarbonate has been obtained from 1,1-di-(4-hydroxiphenyl) cyclohexane and mixture of dichlorides of carbonic and phenylphosphoric acids. Strong transparent films from 2% solution of polycarbonate in CH_2Cl_2 have been prepared. The introduction of phosphorous enhances the polymers resistance to thermooxidation degradation and decrease weight loss at 500° C by two times as compared to the polycarbonate based on 1,1-di-(4-hydroxiphenyl) cyclohexane and phosgene.