

УДК 678.674

**ПОЛИКАРБОНАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ  
НА ОСНОВЕ 1,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТАНА  
И 1,2-ДИ-(4-ОКСИ-3,5-ДИБРОМФЕНИЛ)ЭТАНА**

***Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. Е. Михиташев***

Производные ди-(4-оксифенил)метана являются исходными веществами при синтезе различных поликарбонатов [1]. Поликарбонаты могут быть также получены из дифенолов, в которых ароматические ядра соединены алифатическими мостиками, содержащими более одного атома углерода [2].

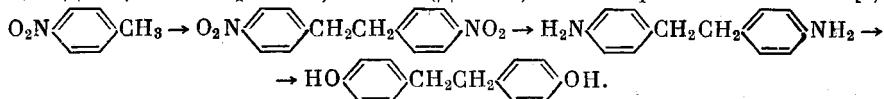
Однако условия получения таких поликарбонатов и их свойства в литературе практически не описаны, хотя можно ожидать, что увеличение длины мостика между ароматическими ядрами окажет влияние на свойства поликарбонатов. Переход от поликарбонатов на основе производных ди-(4-оксифенил)метана к поликарбонатам на основе производных, например, 1,2-ди-(4-оксифенил)этана может сопровождаться увеличением гибкости макромолекул, что может привести к повышению плотности упаковки макромолекул, особенно в случаях, когда исходный дифенол не содержит заместителей или объем последних невелик.

Большой интерес представляет изучение свойств смешанных поликарбонатов на основе смесей двух дифенолов, являющихся производными 1,2-ди-(4-оксифенил)этана и смесей дифенолов — производных ди-(4-оксифенил)метана и 1,2-ди-(4-оксифенил)этана. Ранее двумя из нас совместно с Эль Сайд Али Хасаном [3, 4] было показано, что в случае смешанных поликарбонатов на основе смесей двух дифенолов, являющихся производными ди-(4-оксифенил)метана, имеет место изоморфное замещение, выражающееся в монотонном изменении температуры стеклования с изменением состава смешанных поликарбонатов и в сохранении способности к повышению упорядоченности при нагревании выше температуры стеклования. Представляло интерес проверить, будет ли наблюдаться явление изоморфного замещения у смешанных поликарбонатов из смесей дифенолов — производных 1,2-ди-(4-оксифенил)этана. Не менее интересной была и проверка применимости в качестве доказательства явления изоморфного замещения монотонности изменения температуры стеклования с изменением состава. Такую проверку легко осуществить на смешанных поликарбонатах, одним из компонентов для синтеза которых является производное ди-(4-оксифенил)метана, а другим — производное 1,2-ди-(4-оксифенил)этана; естественно, что могут быть использованы и сами ди-(4-оксифенил)-метан и 1,2-ди-(4-оксифенил)этан.

В этой работе мы попытались в какой-то мере ответить на поставленные выше вопросы.

**Экспериментальная часть**

1,2-Ди-(4-оксифенил)этан (ДОФЭ) синтезировали по схеме [5, 6]:



Суммарный выход ДОФЭ 57—59% от теоретич., считая на 4-нитротолуол, т. пл. 195—196°, что хорошо согласуется с литературными данными [6], по которым т. пл. 195—196°.

Найдено, %: С 78,57; 78,47; Н 6,84; 6,99.  
 $C_{14}H_{14}O_2$ . Вычислено, %: С 78,48; Н 6,59.

1, 2-Ди-(4-окси-3, 5-дибромфенил)этан (ДБФЭ) был получен бромированием ДОФЭ в ледяной уксусной кислоте [7]. Выход 72% от теоретич., т. пл. 193—194°, по литературным данным т. пл. 195° [7].

Найдено, %: Br 59,86; 59,93.  
 $C_{14}H_{10}O_2Br_4$ . Вычислено, %: Br 60,33.

2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан (ДОФП) перекристаллизовывали из водной уксусной кислоты, т. пл. 152—153°, по литературным данным т. пл. 151—152° [8].

Поликарбонаты и смешанные поликарбонаты синтезировали поликонденсацией соответствующих дифенолов с фосгеном в присутствии водного раствора едкого натра на поверхности раздела фаз. В качестве органического растворителя при синтезе поликарбоната на основе ДОФЭ применяли метиленхлорид, на основе ДБФЭ — тетрахлорэтан; при синтезе смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП — метиленхлорид, на основе ДОФЭ и ДБФЭ — тетрахлорэтан. Соотношение фаз во всех случаях было равно 1:1 (по объему).

В качестве катализатора применяли триэтиламин (0,2 мол.% от дифенола или суммы дифенолов). При синтезе всех смешанных поликарбонатов суммарная концентрация дифенолов была равна средней от оптимальных концентраций при синтезе соответствующих гомополимеров, количество фосгена было равно 165 мол.%, а щелочи 180 мол.% (от взятого дифенола). Реакцию проводили при 20° в течение одного часа в реакционной пробирке с мешалкой при скорости вращения мешалки 4000 об/мин. Поликарбонаты на основе ДБФЭ очищали переосаждением метанолом из растворов в тетрахлорэтане, смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДОФП — из растворов в метиленхлориде, смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДБФЭ — из растворов в тетрахлорэтане; поликарбонат на основе ДОФЭ растворим в кипящем нитробензоле и не растворим в метиленхлориде, трихлорэтилене, тетрахлорэтане, дихлорэтане, пиридине, диметилформамиде, крезоле и других обычных органических растворителях. Удельные вязкости 0,2%-ных растворов поликарбонатов на основе ДБФЭ в тетрахлорэтане, смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП в метиленхлориде, смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ в тетрахлорэтане определяли при 20°.

### Обсуждение результатов

Поликонденсация при различных концентрациях дифенолов (рис. 1, а) при эквимолекулярных соотношениях дифенол : фосген : едкий натр пока-

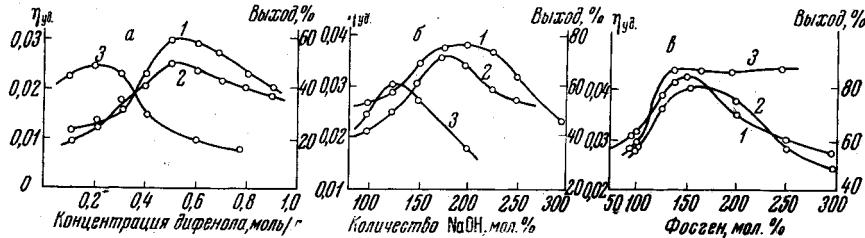


Рис. 1. Зависимость выхода и удельной вязкости поликарбонатов:

а — от концентрации мономеров; б — от количества щелочи; в — от количества фосгена;  
 1 — выход поликарбоната на основе ДБФЭ; 2 — удельная вязкость поликарбоната на основе ДБФЭ; 3 — выход поликарбоната на основе ДОФЭ

зала, что в случае ДБФЭ максимальный выход и наибольшая удельная вязкость поликарбоната наблюдаются при концентрации 0,5—0,6 моль/л. Дальнейшее повышение концентрации дифенола приводит к понижению степени диссоциации фенолята ДБФЭ, в результате чего происходит понижение выхода и удельной вязкости поликарбоната.

Наибольший выход поликарбоната на основе ДОФЭ имеет место при концентрации дифенола 0,2 моль/л. Столь низкая оптимальная концентрация ДОФЭ связана, по-видимому, с тем, что при концентрации 0,3 моль/л и более ДОФЭ не растворяется полностью в водной щелочи.

Повышенное количество щелочи, необходимое для поддержания оптимальных условий реакции в случае синтеза поликарбоната из ДБФЭ (рис. 1, б), вызывается большей кислотностью ДБФЭ по сравнению с ДОФЭ. В свою очередь, большее содержание щелочи в системе вызывает увеличение скорости гидролиза фосгена, что приводит к повышению оптимального количества последнего в случае получения поликарбоната на основе ДБФЭ (рис. 1, в). Незначительная удельная вязкость и, соответственно, небольшой молекулярный вес поликарбонатов на основе ДБФЭ являются закономерными. Так, известно [9], что дифенолы, имеющие в

ортоположении к гидроксилу карбоксильную группу, вообще не способны к реакции межфазной поликонденсации, что связано с образованием прочной водородной связи между водородом гидроксила и кислородом карбоксильной группы. В рассматриваемом нами случае такая связь, но менее прочная, образуется, по-видимому, между водородом гидроксила и галоидом (Br), находящимся в ортоположении к гидроксилу:

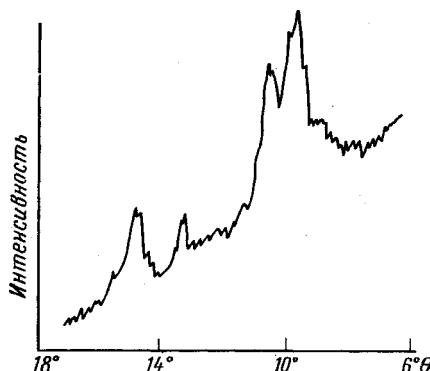
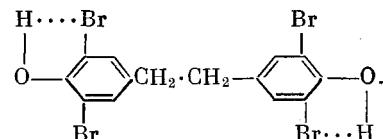


Рис. 2. Рентгенограмма образца поликарбоната на основе ДОФЭ



При прочих равных условиях имеется, по-видимому, некоторая взаимосвязь между молекулярным весом поликарбоната, образующегося на границе раздела фаз, и способностью заместителя, находящегося в ортоположении к ОН-группе, к образованию водородной связи (или взаимо-

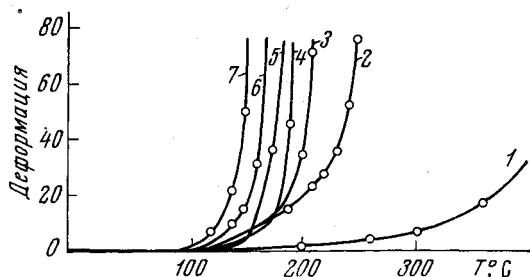


Рис. 3. Термомеханические кривые:  
1 — поликарбонат на основе ДОФЭ; 2—6 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДБФЭ; 7 — поликарбонат на основе ДБФЭ

связь между молекулярным весом поликарбоната и электроотрицательностью заместителя в исходном дифеноле).

Нерастворимость поликарбоната на основе ДОФЭ в обычных органических растворителях связана, вероятно, с его высокой упорядоченностью. Рентгенограмма поликарбоната на основе ДОФЭ (рис. 2) является типичной для кристаллического вещества.

К этому же выводу приводят и характер термомеханической кривой (рис. 3), снятой на приборе Журкова при периодической нагрузке  $2,5 \text{ кГ}/\text{см}^2$  через  $10^\circ$  в течение 10 сек. и скорости нагревания образца  $1—2^\circ$  в минуту.

Так как реакцию поликонденсации проводили при сравнительно низкой температуре ( $20^\circ$ ) то, по-видимому, упорядочение структуры данного поликарбоната происходит в процессе поликонденсации; достигнув некоторой, сравнительно невысокой степени поликонденсации, полимер выпадает из раствора.

Межплоскостное расстояние ( $4,288 \text{ \AA}$ ) для низкомолекулярного соединения (т. пл.  $140$ — $142^\circ$ ), полученного при конденсации ДОФЭ с фосгеном в отсутствие катализатора, значительно меньше межплоскостного расстояния в полимере на основе ДОФЭ ( $4,603 \text{ \AA}$ ) (т. разлож.  $306$ — $308^\circ$ ).

Возможно, это связано с тем, что с увеличением длины макромолекулы

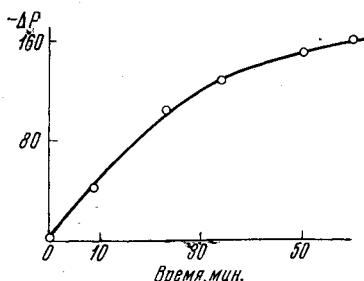


Рис. 4

Рис. 4. Термоокислительная деструкция поликарбоната на основе ДОФЭ

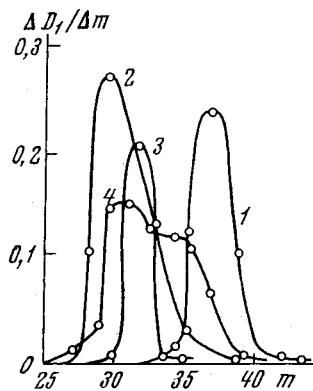


Рис. 5

Рис. 5. Дифференциальные кривые молекуларновесового распределения:

1 — поликарбонат на основе ДОФП; 2 и 3 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДОФП; 4 — смесь поликарбоната на основе ДОФЭ и смешанного поликарбоната на основе ДОФП и ДОФЭ

предельно возможное сближение ароматических ядер ниже, чем в случае низкомолекулярных продуктов конденсации.

Продукт поликонденсации ДБФЭ с фосгеном менее упорядочен. На рентгенограмме поликарбоната на основе ДБФЭ нет интерференционных максимумов, характерных для полимеров высокоупорядоченной структуры. Низкая упорядоченность и большая растворимость поликарбоната на основе ДБФЭ (по сравнению с поликарбонатом на основе ДОФЭ) могут быть связаны с наличием объемных заместителей в ароматических ядрах, что противодействует сближению ароматических циклов.

На рис. 3 приведена термомеханическая кривая поликарбоната на основе ДБФЭ, полученная при тех же условиях, что и термомеханическая кривая поликарбоната на основе ДОФЭ. Кривая термоокислительной деструкции поликарбоната на основе ДОФЭ (рис. 4), полученная при  $270^\circ$ , давлении кислорода, равном  $500 \text{ mm rt. st.}$ , и весе образца  $50 \text{ mg}$ , показывает невысокую стойкость последнего. Это связано, возможно, с невысокой стойкостью к термическому окислению вторичных атомов углерода в мостике, соединяющем ароматические ядра.

**Смешанные поликарбонаты.** Все смешанные поликарбонаты были получены при применении 180 мол. % щелочи и 165 мол. % фосгена от суммарного количества дифенолов. Средние суммарные концентрации дифенолов во всех опытах составляли  $0,4 \text{ моль/l}$ . Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания ДОФЭ в исходной смеси дифенолов вязкость смешанных поликарбонатов возрастает.

Повышение удельной вязкости смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП с увеличением содержания ДОФЭ объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием гибких звеньев последнего. Удельная вязкость смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ мало изменяется с изменением состава (табл. 1).

Так как гомополикарбонат на основе ДОФЭ не растворяется в растворителях, из которых переосаждали смешанные поликарбонаты и в которых последние полностью растворяются (метиленхлорид в случае ДОФП

Таблица 1

Зависимость выхода и удельной вязкости смешанных поликарбонатов от соотношения дифенолов в исходной смеси

Мольное соотношение ДОФЭ:ДОФП	Выход переосажденного полимера, %	Удельная вязкость *	Мольное соотношение ДОФЭ : ДБФЭ	Выход переосажденного полимера, %	Уд. вязкость **
1:5,3	78,9	0,20	1:3	78,7	0,050
1:2,2	84,2	0,19	1:2	76,3	0,053
1,0:1,0	82,6	0,35	1:1	79,2	0,051
2,6:1,0	80,7	0,43	2:1	81,5	0,052
6:1,0	—	—	3:1	80,2	0,082

\* Раствор 0,5 г полимера в 100 мл, 20°. \*\* Раствор 0,2 г полимера в 100 мл, 20°.

и ДОФЭ, тетрахлорэтан в случае ДОФЭ и ДБФЭ), то наличие гомополикарбоната на основе ДОФЭ в полученных смешанных поликарбонатах исключается. Турбидиметрическое титрование (рис. 5) показало, что получены действительно сополимеры, а не смеси гомополимеров. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что в полученных смешанных полимерах присутствуют элементарные звенья, включающие остатки различных дифенолов, взятых для реакций поликонденсации.

Состав смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП был определен методом ИК-спектроскопии. Для этого измеряли интенсивность поглощения в области частот 1180  $\text{cm}^{-1}$ , характерного для четвертичного атома углерода, связанного с двумя метильными группами и двумя фенольными ядрами. Данные для построения калибровочной кривой приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость интенсивности поглощения от концентрации гомополикарбоната на основе ДОФП в  $\text{CHCl}_3$  ( $l=0,02\text{ см}$ )

Интенсивность поглощения $I$ , %	$\lg I$	Концентрация полимера, вес. %
35,0	1,544	0,105
39,2	1,594	0,178
44,3	1,627	0,236
50,0	1,699	0,313

= 28,8%, что соответствует действию постоянно присутствующего фона.

Калибровочную кривую строили по интенсивности поглощения раствора гомополикарбоната на основе ДОФП. При тех же условиях определяли интенсивности поглощения растворов смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП. Данные для расчета состава последних приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП, рассчитанных по данным ИК-спектроскопии

Интенсивность поглощения $I$ , %	$\lg I$	$C'$ — парциальная концентрация звеньев на основе ДОФП, вес. %	$C$ — концентрация смешанного поликарбоната, вес. %	$C''$ — парциальная концентрация звеньев на основе ДОФЭ, вес. %	Мольная доля звеньев на основе ДОФЭ
50,0	1,699	0,315	0,392	0,073	0,191
49,5	1,684	0,299	0,392	0,093	0,247
46,3	1,666	0,275	0,392	0,117	0,311
36,2	1,559	0,312	0,197	0,065	0,344

Составы смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ, найденные по содержанию Br, представлены в табл. 4.

Из рис. 6 видно, что состав смешанного поликарбоната на основе ДОФЭ и ДБФЭ во всех случаях близок к азеотропному, что не наблюдается у смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДОФП. У последних в условиях реакции азеотропный состав достигается при 23%-ном содержании ДОФЭ.

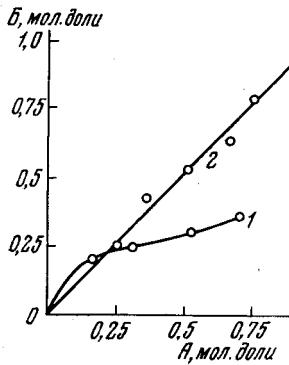


Рис. 6

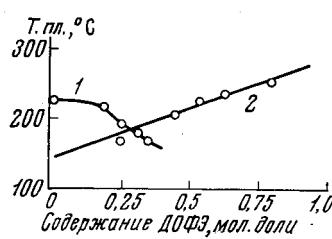


Рис. 7

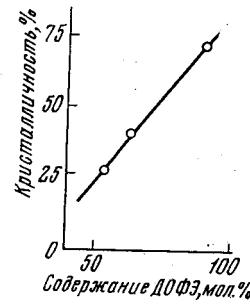


Рис. 8

Рис. 6. Зависимость состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов:

1 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДОФП; 2 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДБФЭ; А — содержание ДОФЭ в исходной смеси дифенолов (мол. доли); Б — содержание ДОФЭ в смешанном поликарбонате (мол. доли)

Рис. 7. Зависимость температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава:

1 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДОФП; 2 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФЭ и ДБФЭ

Рис. 8. Зависимость степени кристалличности смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ от содержания звеньев ДОФЭ

жении ДОФЭ в исходной смеси дифенолов (рис. 6). Можно полагать, что активности ДОФЭ и ДБФЭ близки по величине, благодаря чему они присутствуют в смешанных поликарбонатах приблизительно в тех же соотношениях, в которых они были взяты для реакции.

Таблица 4

Составы смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ

Содержание Br, %	Мольная доля звеньев, содержащих Br
50,63; 50,72	0,220
41,88; 42,12	0,460
37,25; 37,29	0,557
33,18; 33,16	0,629
25,60; 25,07	0,747

Таблица 5

Межплоскостные расстояния смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ

Содержание звеньев на основе ДБФЭ, мол. %	θ, угол в градусах	Межплоскостное расстояние d, Å
0	9,87	4,493
25,30	9,85	4,501
37,10	9,80	4,522
44,30	9,65	4,584

Температуры плавления смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ (рис. 7) не описываются уравнением Флори и приближаются к аддитивной величине, т. е. промежуточные значения температур плавления можно приблизенно рассчитать по следующему уравнению:

$$T = T_1 \cdot \mu_1 + T_2 \cdot \mu_2,$$

где  $T$  — температура плавления смешанного поликарбоната, °C;  $T_1$  и  $T_2$  — температуры плавления соответствующих гомополикарбонатов, °C;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — мольные доли различных звеньев в смешанном поликарбонате.

Предположение, что в данном случае имеет место изоморфное замещение звеньев ДОФЭ звеньями ДБФЭ, подтверждено рентгеноструктурным анализом. В табл. 5 даны значения межплоскостных расстояний смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ, рассчитанные из данных рентгеноструктурного анализа.

Наибольшее отклонение величины межплоскостного расстояния смешанных поликарбонатов от величины межплоскостного расстояния гомополикарбоната на основе ДОФЭ не превышает 2 %.

Смешанные поликарбонаты на основе ДОФП и ДОФЭ не кристаллизуются, по-видимому, вследствие того, что соответствующие гомополикарбонаты образуют различные формы упорядоченности. Характер термомеханических кривых смешанных поликарбонатов также подтверждает отсутствие упорядоченности у таких смешанных поликарбонатов.

Кристалличность поликарбонатов определяли по высоте максимума на соответствующих рентгенограммах, причем кристалличность гомополикарбоната на основе ДОФЭ принимали (условно) за 100 %.

Из рис. 8 видно, что кристалличность смешанных поликарбонатов на основе ДОФЭ и ДБФЭ возрастает монотонно с повышением содержания звеньев на основе ДОФЭ. Это связано, по-видимому, с возрастанием подвижности сегментов макромолекулы с увеличением содержания в нем гибких звеньев на основе ДОФЭ.

### Выводы

1. Методом поликонденсации на границе раздела фаз синтезированы поликарбонаты и смешанные поликарбонаты на основе 1,2-ди-(4-оксифенил)-этана, 1,2-ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)этана и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана; найдены оптимальные условия поликонденсации.

2. Показано, что нерастворимость поликарбоната на основе 1,2-ди-(4-оксифенил)этана в обычных органических растворителях связана с высокой упорядоченностью полимера; введением заместителя большого объема ( $\text{Br}$ ) в ароматический цикл можно повысить растворимость поликарбоната за счет уменьшения плотности упаковки.

3. Составы смешанных поликарбонатов на основе 1,2-ди-(4-оксифенил)-этана и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана определены с помощью ИК-спектроскопии.

4. Показано, что в случае смешанных поликарбонатов на основе 1,2-ди-(4-оксифенил)этана и 1,2-ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)этана имеет место изоморфное замещение звеньев, приводящее к монотонному изменению температуры плавления смешанных поликарбонатов при изменении их состава.

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

Поступила в редакцию  
27 II 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schenell, Polycarbonates, New York, 1964.
2. H. Schenell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
3. О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, И. П. Лосев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.
4. Эль Сайд Али Хасан, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 7, 729, 1965.
5. A. Sagaculaci, Cr. Marculescu, Studii Si cercetari Stimit Acad. RPR, Fil. Jasi Chim., 10, 247, 1959.
6. G. F. Reynold, O. H. Herbert, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4325, 1953.
7. Ng. Ph. Buiu-Hoi, L. Dluise, Ng. D. Xuong, J. Chem. Soc., 1953, 2612.
8. А. Дианин, ЖРХО, 23, 492, 1891.
9. А. А. Спрысков, А. А. Голубкин, Ж. общ. химии, 31, 902, 1961.

POLYCARBONATES AND MIXED POLYCARBONATES BASED  
ON 1,2-DI-(4-HYDROXIPHENYL)ETHANE AND 1,2-DI-(4-HYDROXI-3,5-DIBRO-  
MOPHENYL)ETHANE

*H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, A. K. Mikitaev*

S u m m a r y

It has been described synthesis of polycarbonates and mixed polycarbonates based on 1,2-di-(4-hydroxiphenyl)ethane (DHPE), 1,2-di-(4-hydroxi-3,5-dibromophenyl)ethane (DBPE) and 2,2-di-(4-hydroxiphenyl)propane (DHPP) by interphase polycondensation. Unsolvability of polycarbonate in usual organic solvents is related to its high order. The compositions of mixed polymers based on DHPE and DHPP have been determined by IR-spectroscopy. In case of mixed polycarbonates based on DHPE and DBPE there occurs isomorphic substitution of the units bringing monotonous change of the melting temperature at change of the compositions.