

УДК 678.674 : 678-13

СМЕШАННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ УГОЛЬНОЙ
И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ*Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония*

Синтез смешанных полимеров является одним из распространенных методов модификации свойств высокомолекулярных соединений. Этот метод успешно применяется также для синтеза смешанных поликарбонатов. В настоящее время имеются многочисленные литературные данные о синтезе смешанных поликарбонатов на основе дифенолов различного строения [1]. Как сообщалось в предыдущей работе [2], модификация поликарбонатов может быть осуществлена заменой части остатков угольной кислоты остатками других дикарбоновых кислот, в частности остатками изофталевой кислоты. Полученные смешанные полиэфирокарбонаты обладают хорошими механическими свойствами; некоторые из них имеют более высокую T_c , чем гомополикарбонат на основе диана (140°).

В настоящей работе были синтезированы и изучены смешанные полиэфиры, полученные поликонденсацией хлорангидридов угольной и терефталевой кислот с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (дианом) на поверхности раздела фаз.

Экспериментальная часть

Диан, применяемый для поликонденсации, очищали перекристаллизацией из уксусной кислоты и воды; т. пл. $155-156^\circ$, что отвечает литературным данным [3]. Дихлорангидрид терефталевой кислоты (ДХТК) очищали перегонкой в вакууме и последующей кристаллизацией из ионана или петролейного эфира. Следы ионана удаляли в вакууме (над парафином); продукт имел т. пл. $81-82^\circ$, что соответствует литературным данным (т. пл. 82° [4]).

Поликонденсацию проводили следующим образом. В двухгорловую стеклянную пробирку емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 2 г диана, приливали раствор 1,4 г едкого натра в 20 мл воды (200% от теоретич.) и перемешивали в течение 10 мин. до полного растворения диана. Затем к приготовленному раствору диана из капельной воронки приливали раствор смеси ДХТК и фосгена в CCl_4 (мольное соотношение фосгена и ДХТК составляло 20 : 80; 40 : 60; 50 : 50; 60 : 40; 80 : 20). Мольное соотношение диан : смесь дихлорангидридов во всех опытах было 1 : 1.

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа ($v = 1000 \text{ об/мин}$). По окончании реакции при перемешивании добавляли 5%-ную соляную или серную кислоту до кислой реакции; затем отгоняли растворитель с водяным паром, после чего полимер промывали теплой дистиллированной водой до удаления ионов Cl^- (проба на AgNO_3).

Полимер высушивали в вакууме (20 мм) при 80° в течение 5 час. и переосаждали из раствора в тетрахлорэтане метиловым или изопропиловым спиртом.

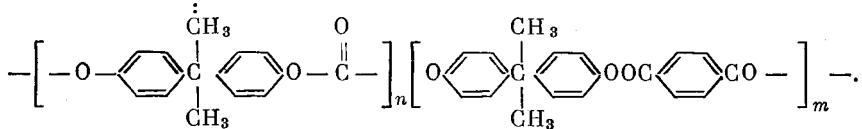
Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые молекуларновесового распределения смешанных полиэфиров; из рис. 1 видно, что полученные продукты являются смешанными полиэфирокарбонатами, а не смесями гомополимеров.

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения полиэфирокарбонатов, полученных при разных содержаниях фосгена в исходной смеси хлорангидридов, снятые на приборе UR-10 в области $1600-1900 \text{ см}^{-1}$.

В литературе [5] указывается, что полоса валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ в поликарбонатах наблюдается при 1750 см^{-1} , а полоса поглощения, фиксированная при 1735 см^{-1} , соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирных группах.

Предполагаемая статистическая формула полиэфирокарбонатов следующая:



Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания фосгена в исходной смеси хлорангидридов наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при 1760 см^{-1} и соответствующее уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1725 см^{-1} . Отклонение характерных частот на 10 см^{-1} объясняется, по-видимому, взаимовлиянием поликарбонатных и сложноэфирных групп. На этом же рисунке приведены ИК-спектры полиэфирокарбонатов, синтезированных взаимодействием дихлорангидрида изофтальевой кислоты (ДХИК) и фосгена с дианом при различных мольных соотношениях ДХИК : фосген. Мольное соотношение диан :

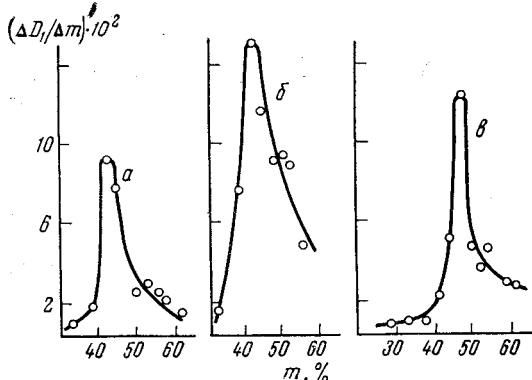


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые молекулярновесового распределения (концентрация растворов $0,005 \text{ г}/100 \text{ мл}$; светофильтр — зеленый), полученные методом турбидиметрического титрования.

Полиэфирокарбонат получен при мольном соотношении фосген : ДХИК:

$a = 50 : 50$; $b = 80 : 20$; $c = 20 : 80$

Рис. 2. ИК-спектры сополимеров на основе фосгена и ДХИК (сняты для пленок, полученных осаждением из растворов на пластинке из КBr):

a — полиэфирокарбонат на основе ДХИК; b — полиэфирокарбонат на основе ДХИК.
Содержание фосгена в смеси хлорангидридов, мол. %: 1 — 0; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 60;
6 — 80; 7 — 100

: смесь дихлорангидридов было равно $1 : 1$. В обоих случаях наблюдается схожее изменение соотношений интенсивностей полос поглощения при указанных выше частотах.

Зависимость выходов смешанных полиэфирокарбонатов и характеристических вязкостей их растворов в тетрахлорэтане при 20° показаны в табл. 1.

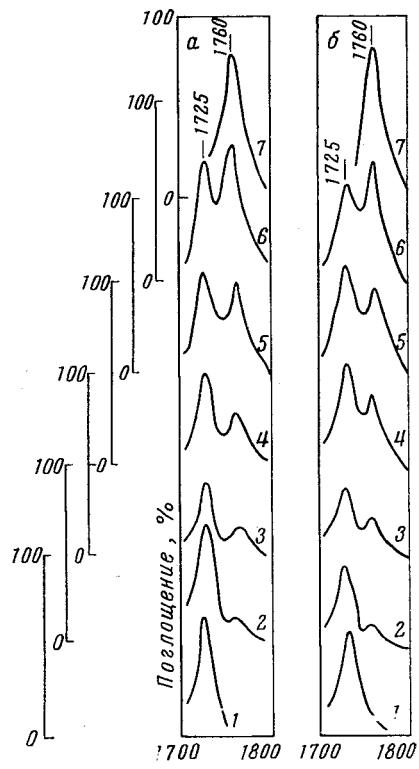


Рис. 2

Из табл. 1 видно, что с повышением содержания ДХТК в исходной смеси хлорангидридов выход смешанных полиэфирокарбонатов заметно повышается. Это, по-видимому, объясняется тем, что скорость гидролиза фосгена больше, чем скорость гидролиза ДХТК и, следовательно, повышение содержания ДХТК в исходной смеси способствует уменьшению

Таблица 1
Свойства и состав полиэфирокарбонатов
(Мольное соотношение диан : смесь дихлорангидридов = 1 : 1)

Мольное соотношение фосген : ДХТК	$[\eta]$, д.л./г	Выход полимера, %		T_g , °C	T_T , °C
		непересажденного	переосажденного		
100:0	0,53	70	62	110	210
80:20	0,85	73	64	120	190
60:40	0,52	75	66	180	260
50:50	0,48	86	71	165	300
40:60	0,40	85	72	175	280
20:80	0,29	90	77	290	320
0:100	0,24	78	70		>330

содержания гидролизуемой части хлорангидридов. Характеристическая вязкость изменяется, уменьшаясь с увеличением содержания ДХТК в исходной смеси хлорангидридов. Наибольший молекулярный вес достигается при мольном соотношении фосген : ДХТК = 80 : 20.

Смешанные сополимеры хорошо растворяются в тетрахлорэтане и хуже в метиленхлориде. Сравнительно хорошо растворяются в CH_2Cl_2 полиэфирокарбонаты, содержащие 60–80% поликарбонатных звеньев.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые, снятые на приборе Журкова при следующих условиях: периодически прилагаемая нагрузка 1,5 kG/cm^2 , время приложения нагрузки 10 сек., скорость повышения температуры 1–2° в минуту. Таблетки прессовали при нагревании до 130° под давлением 70–80 kG/cm^2 . Из термомеханических кривых были определены температуры стеклования и текучести полученных

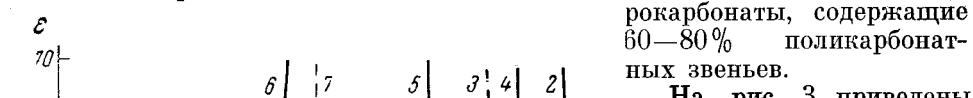


Рис. 3. Термомеханические кривые, снятые на приборе Журкова. Содержание фосгена в смеси хлорангидридов, мол. %:

1 — 0; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 60; 6 — 80; 7 — 100

полиэфирокарбонатов, приведенные в табл. 1. В случае полиэфирокарбоната, полученного при соотношении фосген : ДХТК = 1 : 1, наблюдается характерный пик в области 280°. Появление этого пика объясняется тем, что выше температуры стеклования, вблизи температуры текучести, начинается процесс повышения упорядоченности надмолекулярной структуры полимера [2]. Повышение упорядоченности при нагревании было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Рентгенограммы, снятые также и для других образцов до и после определения термомеханических свойств (рентгенограммы снимали на таблетках) показали, что до нагревания полимеры имеют упорядоченную надмолекулярную структуру, но после нагревания упорядоченность возрастает, о чем свидетельствует увеличение интенсивности пиков на рентгенограммах.

Упорядоченность полиэфирокарбонатов на основе ДХТК отличает их от смешанных полиэфиров на основе диана, фосгена и ДХИК [2], которые имеют аморфное строение, и связана со строением самого ДХТК. *Пара*-замещение обеспечивает более плотную упаковку полимерных цепей, чем *мета*-замещение в случае ДХИК.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния в полиэфирокарбонатах
(Мольное соотношение диан : смесь дихлорангидридов = 1:1)

Мольное соотношение фосгена : ДХТК	Параметр решетки d , Å
0 : 100	5,43; 5,15; 4,56; 3,55; 3,20; 2,1
20 : 80	6,45; 5,43; 5,15; 3,83; 2,1
40 : 60	5,5; 5,3; 4,7; 3,1; 2,1
50 : 50	5,4; 4,8; 2,83; 2,0
60 : 40	5,1; 2,83; 2,0
80 : 20	5,2; 2,83; 2,0
100 : 0	5,24; 3,5;

В табл. 2 приведены параметры решеток. Межплоскостные расстояния вычисляли по формуле Вульфа — Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где d — истинное межплоскостное расстояние; λ — длина волны; θ — угол скольжения; n — порядок отражения (в нашем случае $n = 1$).

Выводы

1. Методом поликонденсации на поверхности раздела фаз синтезированы смешанные полиэфирокарбонаты на основе диана, фосгена и дихлорангидрида терефталевой кислоты.
2. Изучена зависимость некоторых свойств синтезированных полиэфирокарбонатов от их состава.
3. Проведено ИК-спектроскопическое исследование полученных смешанных полиэфиров и определены межплоскостные расстояния.

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

Поступила в редакцию
22 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Christopher, D. W. Fox, Polycarbonates, 1962; Эль Сайд Али Хасан, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 7, 729, 1965; Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966; H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956; Industr. and Engng Chem., 51, 1957, 1959; A. Conix, Industr. and Engng Chem., 51, 147, 1959.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Высокомолек. соед., Б9, 49, 1967.
3. Dictionary of organic compounds, v. II, 1953, p. 242.
4. M. T. Bogert, P. S. Nisson, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 10, 423, 1924; Chem. Zbl., 1925, 1, 61.
5. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд. «Мир», 1965.

MIXED POLYESTERS OF CARBONIC AND TEREPHTHALIC ACIDS

G. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, Sh. A. Samsoniya

Summary

Preparation of mixed polyestercarbonates based on 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane, phosgene and dichloride of terephthalic acid has been described and some of their properties in dependence on composition has been studied. The prepared polyestercarbonates have higher T_g and T_f than the ones based on diane.