

УДК 678.674

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИАНА,
ФОСГЕНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

*Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония,
Мохамед Саид Мухи*

Поликарбонат на основе диана обладает хорошими электроизоляционными свойствами, низким водопоглощением, хорошей механической прочностью, высокой химической стойкостью, стойкостью к атмосферным воздействиям, прозрачностью, теплостойкостью. Но несмотря на это актуальной остается задача по расширению температурных границ применения гомо- и смешанных поликарбонатов.

До настоящего времени основное внимание уделялось модификации поликарбонатов заменой части одного дифенола другим [1—4]. Интересным методом модификации поликарбонатов является, по нашему мнению, замена части остатков угольной кислоты остатками ароматических дикарбоновых кислот. Этот метод модификации описан в предыдущих сообщениях [5, 6].

В настоящей работе мы изучили оптимальные условия проведения поликонденсации на поверхности раздела фаз 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана), фосгена и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХТК). Была также изучена термостабильность и термоокислительная деструкция синтезированных полиефирокарбонатов.

Экспериментальная часть

Диан, применяемый для поликонденсации, имел т. пл. 155—156° (по литературным данным т. пл. 156—157° [7]). ДХТК имел т. пл. 82—83°, что соответствует литературным данным (т. пл. 82° [8]).

Методика проведения поликонденсации описана в работе [6].

Во всех опытах (за исключением специально оговоренных) мольное соотношение диан: смесь дихлорангидридов составляло 1 : 1, объемы воднощелочной и органической фаз были одинаковыми, скорость перемешивания 4500 об/мин, растворитель — CCl₄, температура 20°. Для переосажденных продуктов поликонденсации определяли вязкость в тетрахлорэтане при 20° (концентрация раствора 0,5 г/100 мл). Выходы во всех опытах даны для переосажденных продуктов.

При изучении зависимости выхода полимера от количества щелочки в реакционной системе выходы подсчитывали, считая на взятое количество дихлорангидридов в исходной реакционной смеси, а при определении зависимости выхода от избытка смеси дихлорангидридов выходы подсчитывали на взятое количество диана.

Термоокислительную деструкцию изучали в статических условиях в приборе конструкции Шляпникова и Миллера, описанном в работе [9]. Термостабильность изучали методом термогравиметрии при помощи дериватографа.

Обсуждение результатов

Для установления оптимального количества щелочи, при котором можно получить максимальный выход полимера и полимер наиболее высокого молекулярного веса, был проведен синтез смешанных полиефиров при разном содержании щелочи (NaOH) в системе при следующих мольных

соотношениях фосген : ДХТК = 20 : 80; 50 : 50; 80 : 20. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Известно [10], что избыток щелочи способствует прекращению роста цепи, поэтому установление оптимального количества добавляемой щелочи представляет практический интерес.

Из табл. 1 видно, что при мольном соотношении фосген : ДХТК = 20 : 80 выход и удельная вязкость возрастают при увеличении содержания щелочи до 140%; при мольном соотношении 50 : 50 — до 120%, после чего увеличение количества щелочи в реакционной системе приводит к постепенному падению выхода полимера и понижению удельной вязкости его раствора в тетрахлорэтане. При мольном соотношении фосген : ДХТК = 80 : 20 выход возрастает при увеличении концентрации NaOH до 120%, после чего падает; удельная вязкость возрастает при этом до достижения 140%-ного количества щелочи от теоретически необходимого. Последующее увеличение количества щелочи практически не влияет на удельную вязкость.

На рис. 1 показана зависимость выхода и удельной вязкости растворов полизэфирокарбоната от мольного соотношения смесь дихлорангидридов : диан при мольном соотношении фосген : ДХТК = 50 : 50. Количество щелочи соответствовало заранее найденному оптимальному количеству для этого соотношения и составляло 120% от теоретически необходимого. Изучение этой зависимости представляет интерес потому, что при избытке хлорангидридов образующиеся концевые хлорангидридные группы способствуют прекращению роста цепи и, следовательно, избыток хлорангидридов может влиять на выход и удельную

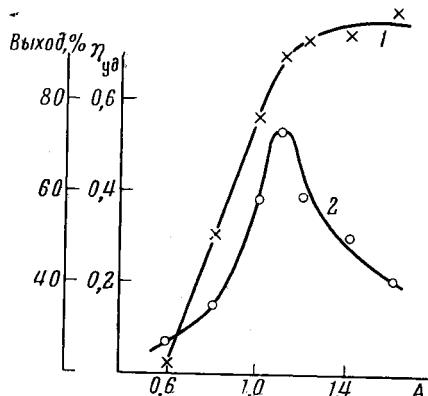


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и удельной вязкости (2) смешанного поликарбоната от мольного соотношения смесь дихлорангидридов : диан (4) при мольном соотношении фосген : ДХТК = 50 : 50

Таблица I

Зависимость выхода и удельной вязкости полизэфирокарбоната от количества щелочи

NaOH, % от тео- ретич.	Мольное соотношение фосген : ДХТК					
	80 : 20		50 : 50		20 : 80	
	выход, %	$\eta_{уд}$	выход, %	$\eta_{уд}$	выход, %	$\eta_{уд}$
100	50	0,16	73	0,16	68	0,17
120	93	0,40	85	0,34	80	0,22
140	75	0,67	84	0,28	86	0,23
150	80	0,67	79	0,29	75	0,19
160	70	0,69	81	0,26	78	0,19
180	73	0,70	79	0,29	75	0,19
200	64	0,55	71	0,26	77	0,18

вязкость полимера [10—12]. Из рис. 1 видно, что наибольшая удельная вязкость достигается при мольном соотношении диан : смесь дихлорангидридов = 1 : 1,1. Выход достигает максимума при мольном соотношении диан : смесь дихлорангидридов = 1 : 1,2.

При переработке и эксплуатации изделий из поликарбонатов при повышении

шенных температурах происходит частичная деструкция полимеров, поэтому изучение изменения свойств поликарбоната при высоких температурах в присутствии кислорода представляет несомненный теоретический и практический интерес. В литературе [13—16] имеются данные, полученные при изучении термоокисления некоторых поликарбонатов.

На рис. 2, а и б соответственно приведены кривые термоокислительной деструкции полиэфирокарбонатов на основе диана, фосгена и дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот (ДХИК).

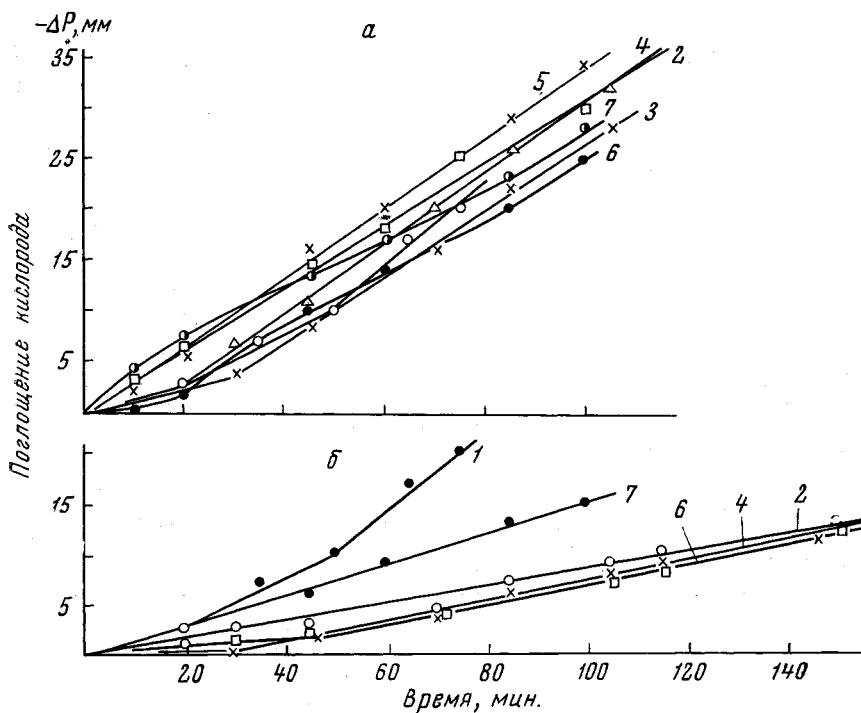


Рис. 2. Термоокислительная деструкция полиэфирокарбонатов:

а — на основе диана, фосгена и ДХИК при 300° и давлении кислорода 500 мм рт. ст.;
б — на основе диана, фосгена и ДХИК при 300° и давлении кислорода 500 мм рт. ст.
Полиэфирокарбонат получен при мольном соотношении фосген : ДХИК (ДХИК):
1 — 100 : 0, 2 — 80 : 20, 3 — 60 : 40, 4 — 50 : 50, 5 — 40 : 60, 6 — 20 : 80, 7 — 0 : 100

Термоокисление проводили при жестких условиях — при 300° и давлении кислорода 500 мм рт. ст., так как при более низких температурах и давлениях изменения скорости окисления небольшие и поэтому не удается проследить разницу в скорости окисления для различных поликарбонатов, особенно для смешанных полиэфиров разных составов.

Известно, что в начальной стадии окисления у большинства полимеров наблюдается индукционный период, т. е. в течение определенного времени скорость окисления полимера незначительна. В нашем случае индукционный период наблюдается только для полиэфирокарбоната, полученного при соотношении фосген : ДХИК = 50 : 50 (рис. 2, б).

Из рис. 2, а видно, что по стойкости к термоокислению полиэфирокарбонаты разных составов на основе диана, фосгена и ДХИК мало различаются. На основе приведенных данных можно сказать, что введение полиарилатных звеньев (на основе ДХИК) в цепь поликарбоната не влияет на термоокислительную стойкость поликарбоната, так как кривые термоокислительной деструкции как чистых поликарбоната и полиарилата, так и всех смешанных полиэфиров лежат в одном узком пучке.

На рис. 2, б приведены кривые термоокисления полиэфирокарбонатов на основе диана, фосгена и ДХИК. Кривые, соответствующие смешанным

полиэфирокарбонатам, лежат значительно ниже, чем кривые термоокислительной деструкции для чистого поликарбоната и полиарилата на основе ДХИК. Исходя из экспериментальных данных, можно сказать, что модификация поликарбоната полиарилатом на основе ДХИК способствует значительному улучшению термоокислительных свойств поликарбоната.

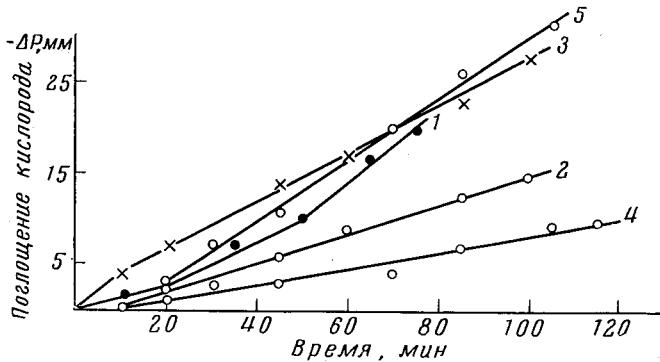
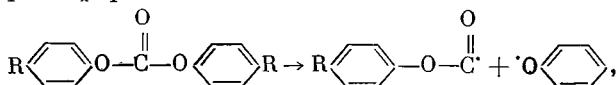


Рис. 3. Термоокислительная деструкция при 300° и давлении кислорода 500 мм рт. ст:

1 — поликарбонат на основе диана; 2 — полиарилат на основе ДХИК;
3 — полиарилат на основе ДХТК; 4 — смешанный поликарбонат, соотношение фосген : ДХИК = 80 : 20; 5 — смешанный поликарбонат, соотношение фосген : ДХТК = 80 : 20

В настоящее время в литературе [13] предложена схема термоокислительной деструкции поликарбоната. Авторы считают, что процесс окисления начинается с отрыва водорода от метильной группы. Далее, через образование перекисных соединений происходит изомеризация, рвется слабая связь O—O, образуется формальдегид и при термическом распаде формальдегида образуются водород и CO. При высоких температурах происходит также разрыв эфирных связей по схеме



после чего отщепляется CO₂. Скорость гибели метильных групп в начальной стадии окисления выше, чем скорость разрыва сложноэфирных связей при отсутствии воды. Позднее за счет выделения влаги скорость разрыва сложноэфирных связей возрастает [15], так как в гидролизе сложноэфирных групп участвует влага, образующаяся при окислении изопропиленовых групп. Так как поликарбонаты, модифицированные ДХТК и ДХИК, отличаются друг от друга расположением сложноэфирных групп в бензольном кольце, то, по-видимому, улучшение стойкости к термоокислению поликарбоната с введением ДХИК обусловливается тем, что *мета*-замещенные сложноэфирные группы по сравнению с *пара*-замещенными более стойки к термическому воздействию и гидролизу.

На рис. 3 показана стойкость к термоокислению модифицированных поликарбонатов с 20% ДХТК и ДХИК. Там же для сравнения даны кривые термоокислительной деструкции чистого поликарбоната, полиарилата на основе ДХИК и полиарилата на основе ДХИК.

Таблица 2
Термостабильность полиэфирокарбонатов
(по данным термогравиметрии)

Мольное соотношение фосген : ДХТК	Потеря в весе (%) при температуре,				
	100	200	300	400	500
100:0	0	0	1	47	79,0
80:20	0	—	—	37,5	77,5
60:40	0	5,0	5,0	15,0	67,5
50:50	0	5,0	12,5	20,0	72,5
40:60	0	5,0	10,5	17,5	62,5
20:80	0	5,0	7,5	15,0	65,0
0:100	0	2,5	7,5	12,5	65,0

Для полиэфирокарбонатов, синтезированных на основе диана, фосгена и ДХТК, была изучена термостабильность; результаты приведены в табл. 2.

Исходя из полученных данных и данных, описанных в предыдущей работе [12], можно сделать вывод о том, что введение полиарилатных групп способствует повышению термостабильности полиэфирокарбонатов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Б. М. Коварской за проведение испытаний по деструкции.

Выводы

1. Установлены оптимальные условия проведения реакции поликонденсации на поверхности раздела фаз при получении полиэфирокарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

2. Изучена термоокислительная деструкция поликарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, модифицированного дихлорангидридами терефталевой и изофталевой кислот. Показано, что смешанные полиэфирокарбонаты на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и дихлорангидрида изофталевой кислоты обладают сравнительно более высокой стойкостью к термоокислению, чем полиэфирокарбонаты на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Изучена также термостабильность полиэфирокарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

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

Поступила в редакцию
24 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schenell, Industr. and Engng Chem., **51**, 1957, 1959.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Said Али Хасан, Высокомолек. соед., **8**, 703, 1966.
3. Эль Said Али Хасан, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., **7**, 729, 1965.
4. H. Schenell, Angew. Chem., **68**, 633, 1956.
5. Г. С. Колесников, Ш. А. Самсония, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., **B9**, 49, 1967.
6. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония. Высокомолек. соед., **A9**, 1012, 1967.
7. W. Christopher, D. Fox, Polycarbonates, New York, 1962.
8. M. T. Bogert, P. S. Nisson, Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., **10**, 423, 1924; Chem. Zbl., 1925, 1, 61.
9. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., **4**, 602, 1961.
10. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, С. Б. Богатырева, Сб. Гетероцепочечных высокомолекулярных соединений, изд-во «Наука», 1964, стр. 192.
11. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Пласт. массы, 1964, № 7, 15.
12. О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Г. С. Колесников, Тр. МХТИ, 1967, стр. 52, 208.
13. Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., **5**, 649, 1963.
14. М. С. Акутина, В. Н. Котрелев, Б. М. Коварская, Т. Д. Кострюкова, В. В. Тарасов, А. И. Сиднев, Э. Родин, О. Н. Нитче, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1963, № 6, 26.
15. А. И. Сиднев, Диссертация, 1966.
16. Б. М. Коварская, Г. С. Колесников и др., Пласт. массы, 1966, № 6, 40.

STUDY OF POLYESTERCARBONATES BASED ON DIANE, PHOSGENE AND DICHLORIDE OF TEREPHTHALIC ACID

*H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, Sh. A. Samsoniya,
Mohammed Said Mukhi*

Summary

Optimum conditions of interphase polycondensation of 2,2-di-(4-oxiphenyl)propane (diane), phosgene and dichloride of terephthalic acid and thermal resistance of the polycarbonates obtained have been studied. For the sake of comparison thermooxidation degradation of polyestercarbonates based on diane phosgene and dichloride of isophthalic acid has been studied.