

УДК 678.674:678-13

ПОЛИКАРБОНАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА

O. V. Смирнова, A. K. Микитаев, Г. С. Колесников

В литературе отсутствуют какие-либо данные об условиях поликонденсации при получении поликарбоната на основе фенолфталеина (ди-(4-оксифенил)фталеина). Имеется только указание на возможность синтеза такого полимера [1]. Между тем можно ожидать, что условия поликонденсации на поверхности раздела фаз этого дифенола с фосгеном будут иметь свои особенности, подобно тому, как это имеет место при получении поликарбонатов с использованием в качестве исходных дифенолов ди-(4-оксифенил)амина [2] и 1,4-диоксиантрахинона [3].

Одновременно представляет интерес синтез и исследование свойств смешанных поликарбонатов в зависимости от состава, при получении которых одним из исходных дифенолов служит ди-(4-оксифенил)фталеин. Возможно, что у смешанных поликарбонатов на основе указанного дифенола и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана свойства будут аддитивны составу, что позволит регулировать свойства промышленного поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее [2, 4].

Экспериментальная часть

Для работы применяли фенолфталеин высокой степени очистки; температура плавления его соответствовала литературным данным [5]. Характеристики использованных в данной работе других дифенолов (ди-(4-оксифенил)-сульфона, 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, 1,2-ди-(4-оксифенил)этана) приведены в [2—4].

Для выявления оптимальных условий поликонденсации в случае получения поликарбоната на основе фенолфталеина было изучено влияние различных факторов (концентрации дифенола в водно-щелочной среде; количества щелочи; количества фосгена; количества катализатора; избытка щелочи и фосгена, взятых в оптимальных соотношениях) на удельную вязкость образующегося полимера. Удельные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в метиленхлориде определяли при 20°. Все полученные поликарбонаты очищали переосаждением их из растворов в метиленхлориде изопропиловым спиртом.

Во всех случаях при получении гомо- и смешанных поликарбонатов в качестве органической фазы использовали метиленхлорид; продолжительность реакции составляла 1 час при 20°, интенсивность перемешивания 4000 об/мин, соотношение водно-щелочной и органической фаз было равно 1:1 (по объему).

Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что поликарбонат с наибольшей удельной вязкостью образуется при концентрации фенолфталеина, равной 0,5—0,6 моль/л. При изучении влияния других факторов на удельную вязкость полимера исходили из оптимальных условий, установленных при проведении опытов,

предшествующих данной серии опытов. Применение избытка фосгена и щелочи в отдельности мало влияет на величину удельной вязкости поликарбоната на основе фенолфталеина. Кривые 1, 2 и 3, рис. 1 изображают результаты, полученные без применения катализатора. При применении катализатора (2—3 мол. % триэтиламина от количества взятого для реакции дифенола) наблюдается незначительное повышение удельной вязкости полимера (кривая 4, рис. 1). Одновременным повышением избытка щелочи и фосгена удается получить поликарбонат на основе фенолфталеина с удельной вязкостью 0,22 (кривая 5, рис. 1). Повторным фосгенированием [6] также не удается значительно повысить удельную вязкость данного полимера. Такое аномальное поведение данного дифенола связано с переходом его в хиноидную форму в щелочной среде. В таких случаях поликонденсацией на поверхности раздела фаз в присутствии щелочи не удается получать поликарбонат с большим молекулярным весом [2, 3].

В данной работе были синтезированы смешанные поликарбонаты:

1. На основе ди-(4-оксифенил)фталеина (фенолфталеин) и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП):

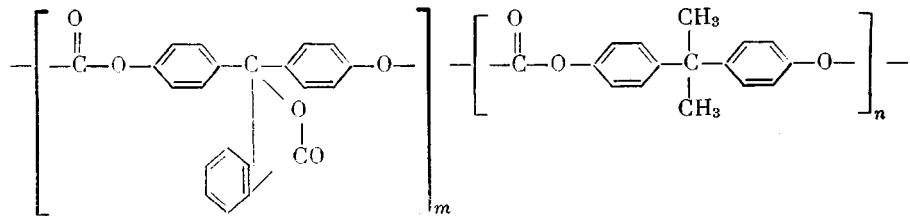


Таблица 2

Смешанные поликарбонаты на основе фенолфталеина и ДОФП

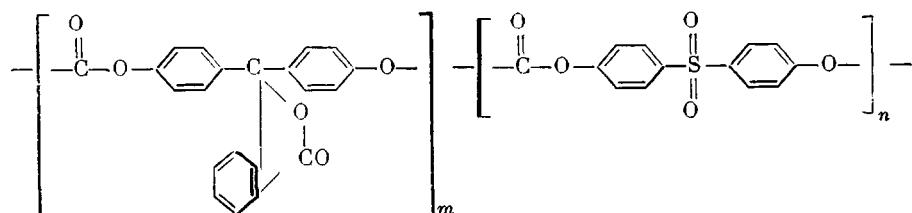
Мольное соотношение фенолфталеина : ДОФП	Удельная вязкость 0,5%-ных растворов в метиленхлориде при 20°	Выход, %
5:1	0,10	55
3:1	0,10	62
2:1	0,13	64
1:1	0,13	76
1:2	0,14	78
1:3	0,16	81

Таблица 3

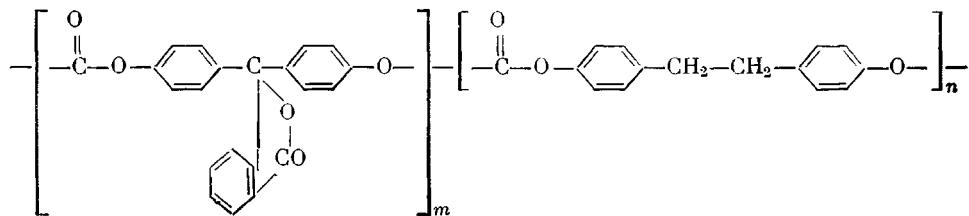
Смешанные поликарбонаты на основе фенолфталеина и ДОФЭ

Мольное соотношение фенолфталеина : ДОФЭ	Удельная вязкость 0,5%-ных растворов в метиленхлориде при 20°	Выход, %
1:5	0,13	73
1:2	0,14	81
1:1	0,25	90
2:1	0,16	93
5:1	0,14	95

2. На основе фенолфталеина и ди-(4-оксифенил)сульфона (ДОФСн):



3. На основе фенолфталеина и 1,2-ди-(4-оксифенил)этана (ДОФЭ):



В табл. 1—3 представлены значения удельной вязкости и выходов смешанных поликарбонатов в зависимости от состава исходной смеси дифенолов. Суммарная концентрация дифенолов в водно-щелочной среде в случае смешанных поликарбонатов на основе фенолфталеина и ДОФП и на основе фенолфталеина и ДОФСн составляла 0,5 моль/л, а в случае смешанных поликарбонатов на основе фенолфталеина и ДОФЭ — 0,3 моль/л. Суммарная концентрация дифенолов во всех случаях бралась средней от

оптимальных концентраций дифенолов при синтезе гомополимеров [2—4]. Во всех случаях количество щелочи составляло 180 мол.% и фосгена 165 мол.% от теоретически необходимых количеств.

Резкое возрастание удельной вязкости (табл. 1) с увеличением содержания ДОФП в исходной смеси связано с тем, что ДОФП, применявшийся в данной работе, имел высокую степень очистки, что достигалось дополнительной двухкратной перекристаллизацией из хлорбензола ДОФП, очищенного ранее до удовлетворительного элементарного состава.

Известно, что степень чистоты дифенола оказывает большое влияние на величину молекулярного веса [8]. Однако это влияние будет различным для разных дифенолов. В случае дифенолов типа ДОФП (по кислотности), на основе которых получают поликарбонаты, растворяющиеся или хорошо набухающие в органической фазе (применяемой при поликонденсации), можно получать поликарбонаты с практически неограниченной удельной вязкостью, соответствующей потере растворимости. В этом случае повышение чистоты дифенола будет все время приводить к увеличению молекулярного веса. В тех случаях,

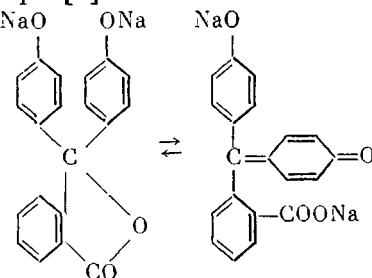
Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора в метиленхлориде поликарбоната на основе фенолфталеина от различных факторов:

1 — от концентрации фенолфталеина в воднощелочной среде (A); 2 — от количества щелочи (B); 3 — от количества фосгена (B); 4 — от количества катализатора (B); 5 — от избытка щелочи и фосгена (Г)

когда получающийся поликарбонат не растворяется и не набухает в применяемом растворителе [2, 4] или исходный дифенол имеет повышенную кислотность [8] или в щелочной среде будет переходить в неактивную форму [2, 3], чистота дифенола, после достижения определенной степени, мало влияет на величину молекулярного веса.

Исследование зависимости состава смешанных поликарбонатов (рис. 2) на основе фенолфталеина и ДОФСн от состава исходной смеси дифенолов показало, что смешанные полимеры обогащены звеньями на основе ДОФСн. Так как сополимеры получали с применением избытка щелочи, то фенолфталеин вступал в реакцию неполностью или же он, преимущественно, находился в более низкомолекулярных фракциях, поскольку, как известно, в щелочной среде фенолфталеин образует равновесную смесь

лактонной и солевой форм [9]:



Исследование зависимости температуры плавления (рис. 3) от состава смешанных поликарбонатов в случае сополимеров на основе фенолфталеина и ДОФЭ показало, что введение звеньев на основе ДОФСн и ДОФЭ

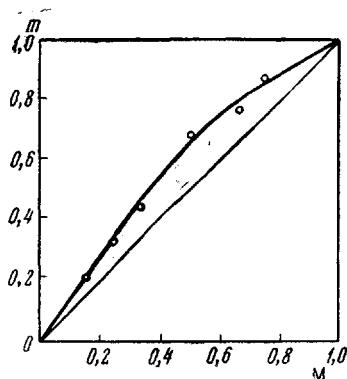


Рис. 2

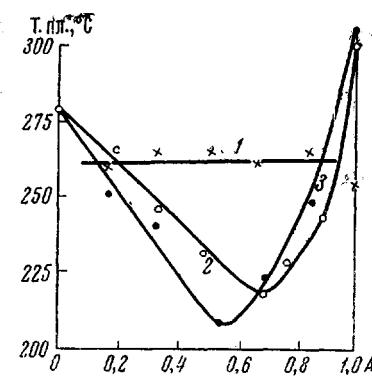


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость состава смешанных поликарбонатов на основе фенолфталеина и ДОФСн от состава исходной смеси дифенолов

M — Содержание ДОФСн в исходной смеси дифенолов; m — содержание звеньев на основе ДОФСн в сополимере

Рис. 3. Зависимость температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава

A — Содержание фенолфталеина в исходной смеси дифенолов в случае смешанных поликарбонатов на основе фенолфталеина, ДОФП (1) и ДОФЭ (3) или содержание звеньев на основе фенолфталеина в сополимере в случае смешанных поликарбонатов из фенолфталеина и ДОФСн (2)

в поликарбонат на основе фенолфталеина приводит к понижению температуры плавления поликарбоната, причем понижение температуры плавления в данном случае близко к значению, рассчитанному по уравнению Флори [10]. Температуры плавления поликарбонатов определяли в капилляре; нагревание регулировали таким образом, что температура повышалась со скоростью 1° в минуту.

У смешанных поликарбонатов на основе фенолфталеина и ДОФП температура плавления почти не меняется с изменением содержания фенолфталеина в исходной смеси дифенолов от 20 до 80 мол. %. Такая кажущаяся аномалия связана, по-видимому, с двумя факторами. Во-первых, фенолфталеин и ДОФП близки по химической природе и представляют собой дифенолы, ароматические ядра которых связаны одним углеродным атомом, что приводит к получению поликарбонатов с аддитивными свойствами. Во-вторых, у сополимеров на основе фенолфталеина и ДОФП резко возрастают удельные вязкости (соответственно молекулярные веса) по мере увеличения содержания ДОФП в исходной смеси дифенолов, что компенсирует незначительное понижение температуры плавления, которое могло бы иметь место вследствие введения в основную цепь звеньев на основе ДОФП.

Выходы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз на основе фенолфталеина получены гомополикарбонаты и смешанные поликарбонаты.
2. Смешанные поликарбонаты на основе фенолфталеина и ди-(4-окси-фенил)сульфона обогащены основными звенями, содержащими остатки ди-(4-окси-фенил)сульфона, по сравнению с исходной смесью дифенолов.
3. Температура плавления смешанных поликарбонатов зависит от их состава и проходит через минимум в случае сополимеров на основе фенолфталеина и ди-(4-окси-фенил)сульфона или 1,2-ди-(4-окси-фенил)этана. Температура плавления смешанных поликарбонатов из фенолфталеина и 2,2-ди-(4-окси-фенил)пропана остается практически постоянной при изменении содержания фенолфталеина в исходной смеси дифенола от 20 до 80 мол. %.

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

Поступила в редакцию
25 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
2. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., А9, 1989, 1967.
3. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, В. А. Байрамов, Высокомолек. соед., А9, 2702, 1967.
4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.
5. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1963, стр. 178.
6. Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1964.
7. Э. Хорват, Диссертация, 1962.
8. Хуан Мин-Чжи, Диссертация, 1962.
9. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1966, стр. 125.
10. Л. Манделькер, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1966.

POLYCARBONATES AND MIXED POLYCARBONATES BASED ON PHENOLPHTALEIN

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

Summary

Homo- and mixed polycarbonates based on phenolphthalein have been obtained by interfacial polycondensation. The relation of the copolymers composition on the biphenols mixture composition has been studied. Melting temperatures of mixed polycarbonates pass through maximum in case of phenolphthalein and di-(4-hydroxyphenyl)-sulphone and 1,2-di-(4-hydroxyphenyl)ethane. Melting temperatures in case of phenolphthalein and 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane are practically constant at phenolphthalein content varying from 20 to 80% in the monomers mixture.
