

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1968

УДК 678.674

ПОЛИКАРБОНАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)СУЛЬФИДА

*O. B. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев,
Т. Г. Кричевская*

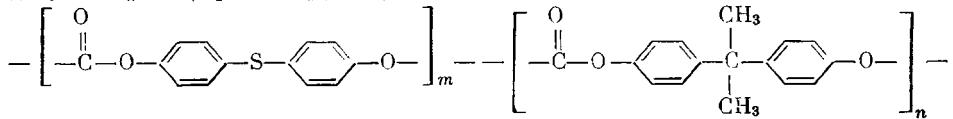
Известно, что поликарбонаты на основе ди-(4-оксифенил)сульфида [1, 2] и ди-(4-оксифенил)метана [2, 3] обладают повышенной способностью к кристаллизации. Бонарт [3] изучал кристаллическую структуру поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)сульфида, ди-(4-оксифенил)метана и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и установил, что поликарбонаты на основе ди-(4-оксифенил)сульфида и ди-(4-оксифенил)метана кристаллизуются ромбически в одной пространственной группе C_{2v}^9 [2] с близкими параметрами решетки. Поликарбонат на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана кристаллизуется моноклинно в пространственной группе Cs^2 [2]. В элементарную ячейку кристаллической решетки входят 4 звена в случае поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)сульфида и ди-(4-оксифенил)метана и 8 звеньев в случае поликарбоната из 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана.

Ранее нами было показано [4], что в случае смешанных поликарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и ди-(3-метил-4-оксифенил)метана имеет место изоморфное замещение звеньев.

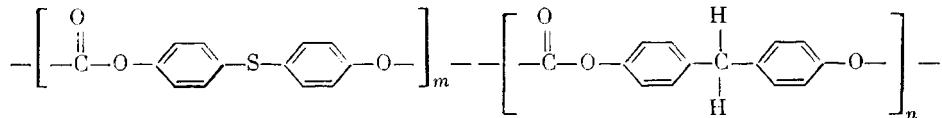
В данной работе были изучены свойства смешанных поликарбонатов, при получении которых одним из исходных дифенолов служил ди-(4-оксифенил)сульфид.

Экспериментальная часть

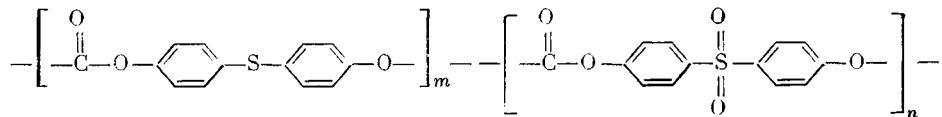
Полученные в работе смешанные поликарбонаты имеют следующие составы.
Смешанные поликарбонаты на основе ди-(4-оксифенил)сульфида (ДОФСд) и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП):



Смешанные поликарбонаты на основе ДОФСд и ди-(4-оксифенил)метана (ДОФМ):



Смешанные поликарбонаты на основе ДОФСд и ди-(4-оксифенил)сульфона (ДОФСн):



Использованные в работе ДОФСд и ДОФМ были получены по известным методикам [5, 6]. При синтезе ДОФСд из фенола и двуххлористой серы [5] в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод и синтез проводили по упрощенной методике следующим образом: к 2 молям фенола, растворенным в 800 мл CCl_4 , при 0° при капывали при интенсивном перемешивании в течение часа раствор 1 моля двуххлористой серы в 200 мл CCl_4 , охлажденный до 0° . После прибавления всего количества раствора двуххлористой серы перемешивание реакционной массы продолжали еще 1 час. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали CCl_4 и сушили в вакууме при $80-90^\circ$; выход — количественный. Дважды перекристаллизованный из воды продукт имел т. пл. $149,5^\circ$; по литературным данным [5] т. пл. ДОФСд 150° .

Найдено, %: S 14,33; 14,29. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: S 14,74.

ДОФМ получали конденсацией фенола с формальдегидом в кислой среде. Дважды перекристаллизованный из воды продукт имеет т. пл. $159-160^\circ$, что соответствует литературным данным [6].

Найдено, %: C 78,14; 78,21. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 78,01.

Свойства ДОФП и ДОФСи описаны в ранее опубликованных работах [7, 8].

Обсуждение результатов

В табл. 1—3 представлены данные об удельной вязкости и выходах смешанных поликарбонатов, полученных поликонденсацией на поверхности раздела фаз. Концентрация дифенолов при синтезе гомополикарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ, а также суммарная концентрация дифенолов в водно-щелочной среде при синтезе смешанных поликарбонатов составляла 0,6 моль/л. Остальные условия конденсации были те же, что и в работах [7, 8].

Полученные поликарбонаты растворяются в тетрахлорэтане и диметилформамиде при нагревании и не растворяются в метиленхлориде, за исключением смешанных поликарбонатов, содержащих не менее 50 мол. % звеньев на основе ДОФП. Полученные поликарбонаты очищали переосаждением из растворов в тетрахлорэтане изопропиловым спиртом.

Из табл. 1 и 2 следует, что удельные вязкости и выходы смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФП, ДОФСд и ДОФМ понижаются с увеличением содержания

Таблица 1

Зависимость удельной вязкости и выхода смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФП от соотношения дифенолов в исходной смеси

Мольное соотношение ДОФСд : : ДОФП	Уд. вязкость растворов в тетрахлорэтане при 20°	Выход, %
1:0	0,05	58,5
5:1	0,05	59,0
2:1	0,07	65,5
1:1	0,08	73,5
1:2	0,13	75,0
1:5	0,16	80,5

Таблица 3

Зависимость удельной вязкости и выхода смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФСи от состава исходной смеси дифенолов

Мольное соотношение ДОФСд : : ДОФСи	Удельная вязкость 0,5%-ных растворов в тетрахлорэтане при 20°	Выход, %
5:1	0,06	62,5
2:1	0,07	57,2
1:1	0,07	53,5
1:2	0,07	56,3
1:5	0,06	52,5

Таблица 2

Зависимость удельной вязкости и выхода смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ от состава исходной смеси дифенолов

Мольное соотношение ДОФСд : : ДОФМ	Уд. вязкость 0,5%-ных растворов в тетрахлорэтане при 20°	Выход, %
5:1	0,05	68,0
2:1	0,12	73,5
1:1	0,12	74,0
1:2	0,15	76,0
1:5	0,17	74,0
0:1	0,56	79,0

ДОФСд в исходной смеси дифенолов. Такое явление, связанное с тем, что один из исходных дифенолов (ДОФСд) имеет более кислый характер, было нами замечено ранее [1].

Турбидиметрическое титрование полученных продуктов поликонденсации (рис. 1 и 2) показало, что во всех случаях образовались смешанные поликарбонаты, а не смеси соответствующих гомополимеров. Титрование проводили, используя ФЭК-М. Растворы полимеров в тетрахлорэтане имели концентрацию 0,01%; осадителем служил метиловый спирт.

В случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФП, ДОФСд и ДОФМ составы определяли по содержанию серы. Исследование зависимости состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов (рис. 3) показало, что сополимеры содержат серусодержащие основные звенья меньше, чем содержится ДОФСд в исходной смеси дифенолов. На рис. 4 представлены ИК-спектры смешанных поликарбонатов, полученных при различных соотношениях ДОФСд и ДОФСн в исходной смеси дифенолов.

Рис. 1. Интегральные кривые турбидиметрического титрования смешанных поликарбонатов (мольное соотношение):
1 — ДОФСд : ДОФМ = 2 : 1; 2 — ДОФСд : ДОФП = 1 : 1; 3 — ДОФСд : ДОФСн = 1 : 1

смешанных поликарбонатов, полученных при различных соотношениях ДОФСд и ДОФСн в исходной смеси дифенолов.

Из рис. 4 видно, что интенсивность полосы поглощения при 770 см^{-1} , характерной для сульфидной серы [9, 10], возрастает при увеличении содержания ДОФСд в исходной смеси дифенолов, а интенсивность полосы при

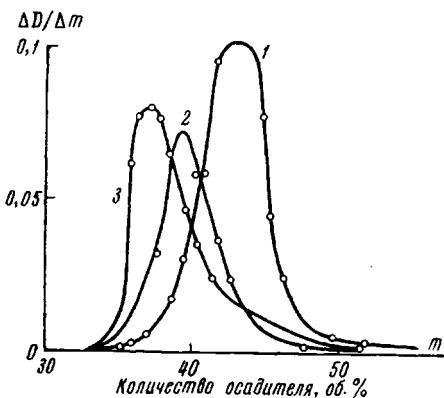


Рис. 2

Рис. 2. Молекулярновесовое распределение смешанных поликарбонатов (мольное соотношение):
1 — ДОФСд : ДОФМ = 2 : 1; 2 — ДОФСд : ДОФП = 1 : 1; 3 — ДОФСд : ДОФСн = 1 : 1

Рис. 3. Зависимость состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов:

M — содержание звеньев на основе ДОФСд в сополимере, мол.%; m — содержание ДОФСд в исходной смеси дифенолов, мол.%. 1 — сополимеры на основе ДОФСд и ДОФП; 2 — сополимеры на основе ДОФСд и ДОФМ

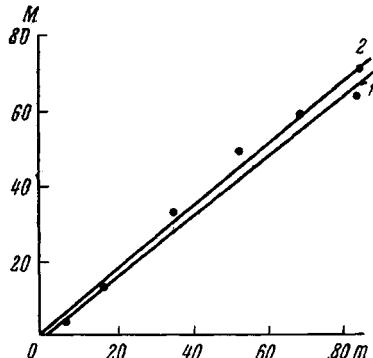


Рис. 3

1100 см^{-1} , характерной для сульфоновой группы [9, 10], — падает. Следовательно, смешанные поликарбонаты на основе ДОФСд и ДОФСн обогащаются звеньями на основе ДОФСд при увеличении содержания последнего в исходной смеси дифенолов. Исходя из того, что активности ДОФСд и ДОФСн в реакции конденсации с фосгеном приблизительно равны, можно полагать, что составы сополимеров отличаются незначительно от состава

исходной смеси дифенолов. Зависимости, приводимые ниже, в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФСн будут относиться к составу исходной смеси дифенолов.

Исследование зависимости температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава (рис. 5) показало, что все смешанные поликарбонаты, представленные в данной работе, имеют минимальные значения температуры плавления, соответствующие примерно равномольному соотношению разнотипных основных звеньев. Температуры плавления поликарбонатов определяли в капилляре. Температуру повышали со скоростью 1 градус/мин. Из рис. 5 видно, что максимальное понижение температуры плавления имеет место в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФП, а минимальное понижение температуры плавления — в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФСн. Изменения термомеханических свойств подчиняются тем же закономерностям, что и изменения температур плавления смешанных поликарбонатов.

Представленные на рис. 6 термомеханические кривые получены на приборе Гешлера при нагрузке 1,5 кг, прилагаемой периодически на 10 сек., и при скорости повышения температуры 1—1,5° в минуту. Резкий переход всех полимеров ввязкотекучее состояние свидетельствует о высокой степени упорядоченности этих поликарбонатов. Последнее подтверждено рентгеноструктурным анализом, показавшим высокую степень кристалличности большинства синтезированных поликарбонатов.

В табл. 4 представлены межплоскостные расстояния поликарбонатов, имеющих на рентгенограммах интенсификационные максимумы вследствие дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке.

Элементарные звенья поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ скристаллизуются при всех соотношениях, что связано с изоморфным замещением звеньев на основе этих дифенолов вследствие одинаковой кристаллической структуры поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ.

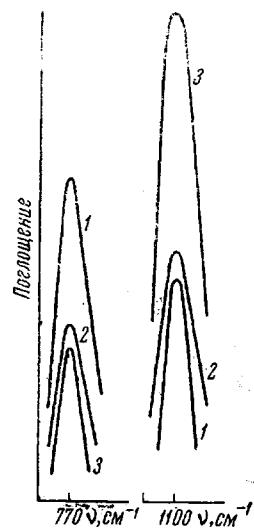


Рис. 4. ИК-спектры смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФСн (мольное соотношение ДОФСд : ДОФСн):

1 — 5 : 1, 2 — 2 : 1,
3 — 1 : 5

Таблица 4

Межплоскостные расстояния поликарбонатов

Поликарбонат из (состав в мол. %)	Меж- пло- ко- ст- ное рас- сто- я- ние, Å	Поликарбонат из (состав в мол. %)	Меж- пло- ко- ст- ное рас- сто- я- ние, Å
100 ДОФСд	4,41	33,4 ДОФСд + 66,6 ДОФМ	4,88
100 ДОФМ	4,89	13,4 ДОФСд + 86,6 ДОФМ	4,88
72,5 ДОФСд + 27,5 ДОФМ	4,41	63,4 ДОФСд + 36,6 ДОФП	4,43
56,3 ДОФСд + 43,7 ДОФМ	4,42	66,6 ДОФСд + 33,4 ДОФСн	4,42
50,5 ДОФСд + 49,5 ДОФМ	4,88	83,0 ДОФСд + 27,0 ДОФСн	4,42

Зависимость температуры плавления от состава смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ проходит через минимум. Такие случаи наблюдались в работах [7, 11], когда несмотря на скристаллизацию звеньев при всех соотношениях кривые зависимости температуры плавления сополимеров от состава проходили через минимум. Наряду с этим температуры плавления смешанных поликарбонатов на основе ди-(3-метил-4-окси-

фенил) метана и ДОФП изменяются монотонно с изменением состава. Можно полагать, что элементарная кристаллическая решетка поликарбоната на основе ди-(3-метил-4-оксифенил) метана идентична кристаллической решетке поликарбоната на основе ДОФМ.

Из вышеизложенного следует, что смешанные полимеры, у которых различные звенья кристаллизуются в одной и той же кристаллической решетке, изоморфно замещая друг друга, могут иметь минимум на кривой, изображающей зависимость температуры плавления от состава: последняя зависимость может быть и линейной, несмотря на то, что различные звенья

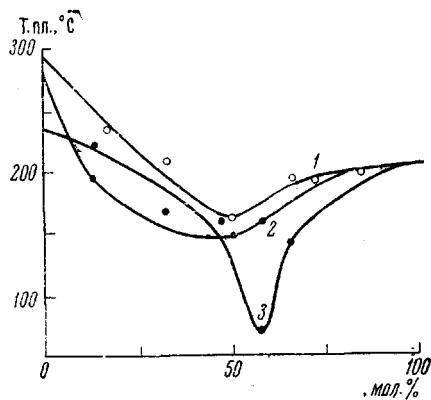


Рис. 5. Зависимость температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава:

1 — ДОФСд + ДОФСн; 2 — ДОФСд + + ДОФМ; 3 — ДОФСд + ДОФП; 1 — по составу исходной смеси дифенолов, 2 и 3 — по составу сополимеров

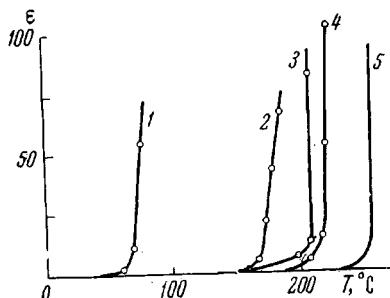


Рис. 6. Термомеханические кривые смешанных поликарбонатов (мол. %):

1 — 57,8 ДОФСд + 42,2 ДОФП; 2 — 32,2 ДОФСд + 67,8 ДОФП; 3 — 56,3 ДОФСд + + 43,7 ДОФМ; 4 — 50 ДОФСд + 50 ДОФСн (состав исходной смеси дифенолов); 5 — 13,4 ДОФСд + 86,6 ДОФМ

кристаллизуются в неодинаковых кристаллических решетках. Такое поведение различных систем определяется, по-видимому, энергией межмолекулярного взаимодействия, когда речь идет об аморфных или частично кристаллизующихся сополимерах, у которых величины элементарных звеньев приблизительно равны (к ним можно отнести и системы сополимеров, рассматриваемые в данной работе). Так как кристаллические решетки многих полимеров и сополимеров не так совершенны, как у низкомолекулярных веществ, то геометрия решетки у полимеров не является таким строго определяющим фактором, тем более, если учесть, что полимеры в большинстве случаев аморфны или содержат незначительную долю упорядоченных областей. В этих случаях энергия межмолекулярного взаимодействия будет определяться взаимодействием отдельных звеньев, как в случае низкомолекулярных жидкостей или аморфных веществ, т. е. изменения основных физико-механических свойств сополимеров будут определяться величиной энергии взаимодействия гетерозвеньев (допуская, что энергии гомовзаимодействия такие же, как и у гомополимеров). При сплавлении гомополикарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ образуется единая кристаллическая структура, что связано с изоморфизмом цепей.

В случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФСд и ДОФМ имеет место изоморфизм звеньев и цепей макромолекул, однако монотонного изменения температуры плавления от состава не наблюдается.

Таким образом, на основании сказанного выше, можно полагать, что изоморфное замещение в смешанных поликарбонатах не должно обязательно сопровождаться монотонным изменением температуры плавления от состава, что не исключает изоморфного замещения, сопровождающегося монотонным изменением температуры плавления.

Выводы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз получен ряд гомо- и смешанных поликарбонатов и установлены их составы.

2. Исследование зависимости температуры плавления смешанных поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)сульфида и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, ди-(4-оксифенил)сульфида и ди-(4-оксифенил)метана, ди-(4-оксифенил)сульфида и ди-(4-оксифенил)сульфона от состава показало, что во всех трех случаях зависимости проходят через минимум.

3. В случае смешанных поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)сульфида и ди-(4-оксифенил)метана имеет место сокристаллизация при всех соотношениях звеньев, что связано с изоморфным замещением. Изоморфное замещение в смешанных поликарбонатах не сопровождается обязательно монотонным изменением температуры плавления от состава.

4. Высказано предположение, что на величину температуры плавления сополимера (и другие свойства) оказывает существенное влияние характер гетеровзаимодействия.

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

Поступила в редакцию
25 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Хуан Мин-чи, Диссертация, 1962.
2. H. Schnell, Polycarbonates, N. Y., 1964.
3. R. Bonart, Makromolek. Chem., 92, 149, 1966.
4. Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1964.
5. Tassinaro, Gazz. chim. ital., 1887, 7883.
6. Пат. США 2792429; РЖХим, 1959, 83181Р.
7. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., А9, 1989, 1967.
8. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит. 1963.
10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
11. T. C. Trautze, J. Polymer Sci., A2, 4289, 1964.

POLYCARBONATES AND MIXED POLYCARBONATES BASED ON DI-(4-HYDROXYPHENYL)SULPHIDE

O. V. Smirnova, H. S. Kolesnikov, A. K. Mikitaev,
T. G. Krachevskaya

Summary

Homo- and mixed polycarbonates prepared by interfacial polycondensation. The dependence of the polymers composition on the composition of bisphenoles mixture has been studied. The curves of melting temperatures of mixes polycarbonates pass through minimum. Cocrystallization of units takes place in polycarbonates based on di-(4-hydroxyphenyl)sulphide and di-(4-hydroxyphenyl)methane. Melting temperature of copolymer is effected by the character of heterointeraction.
