

УДК 678.674-13; 678.01:(53+54)

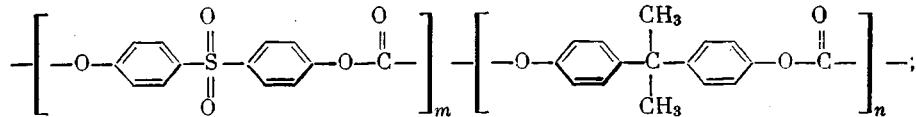
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ
ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)-
СУЛЬФОНА И ДРУГИХ ДИФЕНОЛОВ*Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев,
С. И. Кузина*

В предыдущем сообщении [1] было показано, что в случае смешанных поликарбонатов на основе производных 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП) имеет место монотонное изменение температуры размягчения смешанного поликарбоната с изменением состава от температуры размягчения одного гомополимера до температуры размягчения другого гомополимера. Такое явление мы объясняли изоморфным замещением различных звеньев в цепи макромолекулы. В дальнейшем при изучении свойств смешанных поликарбонатов на основе 1,2-ди-(4-оксифенил)этана (ДОФЭ) и его производных [2] нами было показано, что монотонное изменение температуры плавления с изменением состава связано также с изоморфным замещением звеньев, причем у смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДОФЭ изоморфное замещение не наблюдалось.

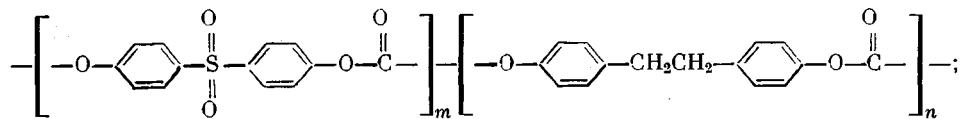
В данной работе нам представлялось интересным проследить возможность изоморфного замещения в смешанных поликарбонатах, при синтезе которых одним из исходных дифенолов служит ди-(4-оксифенил)сульфон.

Исследованные в работе смешанные поликарбонаты имеют следующее строение:

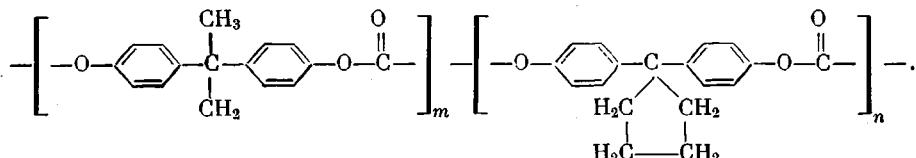
1) на основе ди-(4-оксифенил)сульфона (ДОФС) и ДОФП



2) на основе ДОФС и ДОФЭ



3) на основе ДОФП и 1,1-ди-(4-оксифенил)цикlopентана (ДОФЦП)



Поликарбонат на основе ДОФС, а также смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФП были получены ранее в работе [3], однако исследование свойств смешанных поликарбонатов в зависимости от состава проведено не было.

Поликарбонат на основе ДОФЦП описан в работе [4]. Полученные нами в данной работе полимеры являются смешанными поликарбонатами, а не смесями гомополимеров, что было установлено турбидиметрическим титрованием и сравнением растворимости смешанных полимеров с растворимостью гомополимеров.

Экспериментальная часть

Использованные в данной работе ДОФС и ДОФЦП очищали так же, как и в работах [3, 4]. Данные элементарного анализа этих веществ хорошо совпадают с вычисленными составами, а температуры плавления отвечают литературным данным [5, 6]. Поликарбонаты были получены методом поликонденсации на поверхности раздела фаз. Во всех случаях в качестве органической фазы использовали метиленхлорид. Суммарная концентрация дифенолов составляла в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФС и ДОФП 0,7 моль/л; оптимальная концентрация ДОФС при синтезе гомополикарбоната была равна 0,7 моль/л [3].

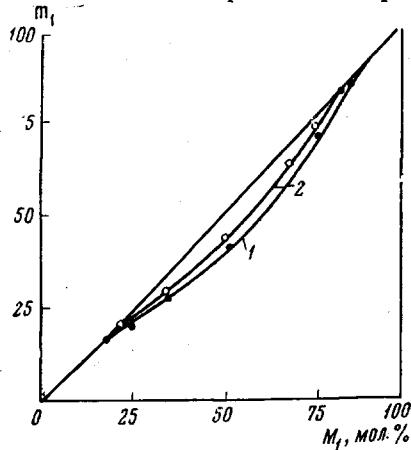


Рис. 1. Зависимость состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов:

1 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФП; 2 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФЭ. M₁ — содержание ДОФС в исходной смеси дифенолов; m₁ — содержание звеньев на основе ДОФС в сополимере, %

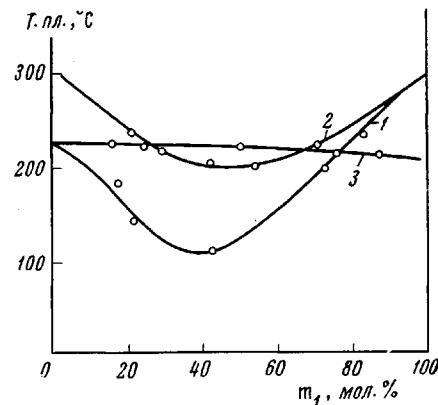


Рис. 2. Зависимость температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава:

1 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФП; 2 — то же, на основе ДОФС и ДОФЭ; 3 — то же, на основе ДОФП и ДОФЦП.

m₁ — содержание звеньев на основе ДОФС (1, 2) и ДОФЦП (3) в сополимерах

При синтезе смешанных поликарбонатов на основе ДОФС и ДОФЭ суммарная концентрация дифенолов равнялась 0,4 моль/л. Оптимальная концентрация ДОФЭ при синтезе гомополикарбоната найдена нами ранее [2] и равна 0,2 моль/л. В случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДОФЦП суммарная концентрация дифенолов бралась равной 0,6 моль/л. По литературным данным оптимальная концентрация ДОФЦП при синтезе гомополикарбоната равна 0,6–0,7 моль/л [4].

Количества щелочи, фосгена и катализатора (триэтиламин), скорость перемешивания, продолжительность и температура поликонденсации были теми же, как и при получении смешанных поликарбонатов в работе [2].

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость состава смешанных поликарбонатов на основе ДОФС + ДОФП и ДОФС + ДОФЭ от мольного соотношения последних в исходной смеси; состав смешанных поликарбонатов вычисля-

ли по содержанию серы в них. Из рис. 1 видно, что такие смешанные поликарбонаты содержат серусодержащих звеньев меньше, чем содержалось ДОФС в исходной смеси дифенолов. Это связано, по-видимому, с тем, что ДОФС, являясь веществом более кислого характера, чем второй дифенол, труднее вступает (в виде фенолята) в реакцию с фосгеном.

Выход переосажденных смешанных поликарбонатов закономерно понижался с увеличением содержания звеньев на основе ДОФС; выход гомополикарбоната на основе ДОФС составлял 53%.

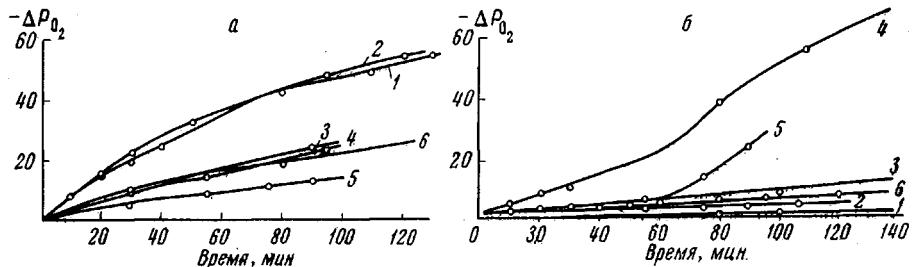


Рис. 3. Кривые термоокислительной деструкции поликарбонатов:

a — гомополикарбонат на основе ДОФЦП (1); смешанные поликарбонаты на основе ДОФЦП и ДОФП (2—6); *б* — гомополикарбонат на основе ДОФС (4); смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФП (5—6)

В случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДОФЦП выход и удельная вязкость располагаются между соответствующими значениями выходов при синтезе гомополикарбонатов.

Смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФП растворяются в диметилформамиде и не растворяются в метиленхлориде. Смешанные поликарбонаты на основе ДОФС и ДОФЭ растворяются в тетрахлорэтане, а смешанные поликарбонаты на основе ДОФП и ДОФЦП растворяются в большинстве хлорированных углеводородов.

Как следует из рис. 2, температура плавления смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДОФЦП монотонно изменяется с изменением состава. У смешанных поликарбонатов на основе ДОФС и ДОФП, ДОФС и ДОФЭ значения температур плавления в зависимости от состава проходят через минимум, что согласуется с представлениями Флори, согласно которым введение второго структурного звена нарушает плотность упаковки макромолекул, следствием чего является понижение температуры плавления смешанных полимеров. Максимальное уменьшение плотности упаковки смешанных поликарбонатов будет наблюдаться в большинстве случаев при равномолярном содержании основных звеньев различной длины. Термомеханические кривые смешанных поликарбонатов располагаются в том же порядке, как и их температуры плавления.

На рис. 3 представлены кривые поглощения кислорода при термоокислительной деструкции смешанных поликарбонатов при давлении кислорода 500 мм рт. ст. и 270°; вес образцов полимеров составлял 50 мг.

Кривые термоокислительной деструкции смешанных поликарбонатов располагаются в такой же последовательности, как и термомеханические кривые. Поликарбонат на основе ДОФС почти не деструктируется в условиях опыта и, по-видимому, не требует стабилизации.

На рис. 4 представлены зависимости поглощения кислорода при различной продолжительности деструкции от состава сополимера. У смешанных полимеров на основе ДОФП и ДОФЦП поглощение кислорода изменяется почти линейно с изменением состава. Кривые поглощения кислорода смешанных поликарбонатов на основе ДОФС и ДОФП проходят через максимум, причем последний соответствует составу смешанного поликарбоната, для которого наблюдается минимальная температура плавления. Можно полагать, что максимальное развитие термоокислительной деструкции, наступающее при равномолярном составе смешанных полимеров, свя-

зано с максимальным уменьшением плотности упаковки, что способствует сокращению индукционного периода и более активному течению процессов окисления.

Линейное изменение температуры плавления и скорости термоокислительной деструкции смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДОФЦП связано с изоморфным замещением звеньев, при котором плотность упаковки монотонно изменяется между значениями последней для гомополимеров.

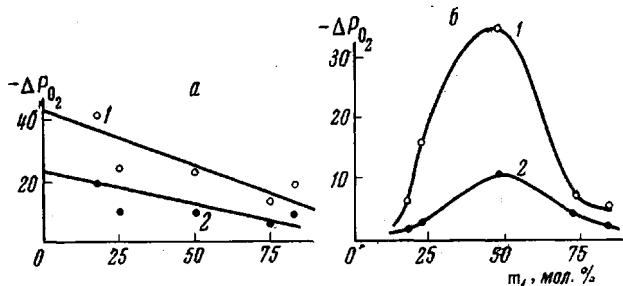


Рис. 4. Зависимость поглощения кислорода при термоокислительной деструкции от состава смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДОФЦП (а) и ДОФС и ДОФП (б).

Продолжительность деструкции (мин.): 1 — 75, 2 — 30.
 m_1 — содержание звеньев на основе ДОФП (а) и ДОФС (б)
 в сополимере

Несмотря на незначительную разность длин элементарных звеньев, в которых ароматические циклы соединены атомами углерода и серы, изоморфное замещение в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФС и ДОФП не имеет места, по-видимому, вследствие различия валентных углов связей Cap — Сал — Cap и Cap — S — Cap.

Выводы

1. Получен ряд смешанных поликарбонатов и установлена зависимость состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси диленолов.
2. У смешанных поликарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и 1,1-ди-(4-оксифенил)цикlopентана наблюдается изоморфное замещение звеньев, следствием которого является монотонное изменение температуры плавления и скорости термоокислительной деструкции.
3. Показано, что кривые зависимости температуры плавления смешанных поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)сульфона и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, ди-(4-оксифенил)сульфона и 1,2-ди-(4-оксифенил)этана от состава проходят через минимум, в то время как кривые зависимости термоокислительной деструкции смешанных поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)сульфона и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана от состава проходят через максимум, совпадающий с минимумом кривой зависимости температуры плавления от состава.

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

Поступила в редакцию
3 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.

3. Хуан Мин-чжи, Диссертация, 1962.
 4. О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Г. С. Колесников, А. М. Липкин, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., 8, 708, 1966.
 5. J. Van-Vgaun, Liebigs Ann. Chem., 472, 1, 1929.
 6. Beillstein, Handbuch der organische Chemie, 6, 341, 1922; Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. III, 1922, стр. 132.
-

**STUDY OF SOME PROPERTIES OF MIXED POLYCARBONATES
BASED ON DI-(4-HYDROXYPHENYL) SULPHONE AND OTHER
DIPHENOLES**

H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, A. K. Mtkitaev, S. I. Kuzina

S u m m a r y

Some mixed polycarbonates have been prepared by interphase polycondensation and dependence of their composition on composition of diphenoles mixture has been established. Mixed polycarbonates based on 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane and 1,1-di-(4-hydroxyphenyl)pentane are characterized with isomorphic substitution of units resulted in monotonous change of melting temperature and rate of thermooxidation degradation. The curves of melting temperatures of mixed polycarbonates based on di-(4-hydroxyphenyl)sulphone and 1,2-di-(4-hydroxyphenyl)ethane on composition pass through minimum while the rates of thermooxidation degradation of mixed polycarbonates based on di-(4-hydroxyphenyl)sulphone and 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane pass through maximum coinciding with minimum on the dependence of melting temperature on composition.
