

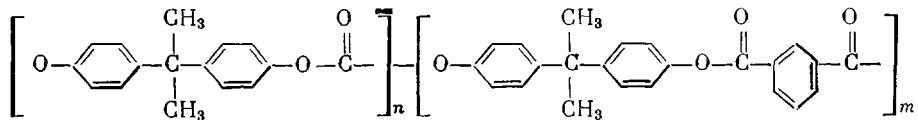
**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
СЛОЖНОЭФИРНЫХ ГРУПП В СМЕШАННЫХ ПОЛИЭФИРАХ
НА ОСНОВЕ УГОЛЬНОЙ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ**

*III. A. Самсония, A. И. Сиднев, O. B. Смирнова,
Ю. B. Хващевская, И. А. Зубков, Г. С. Колесников*

Ранее было показано [1—3], что в процессе термоокислительной деструкции поликарбоната сложноэфирные группы полимерной цепи подвергаются гидролитическому воздействию влаги, образующейся в результате окисления изопропильных групп. В присутствии минеральных кислот и щелочей гидролиз сложноэфирных групп поликарбоната происходит уже при комнатной температуре [4].

Вместе с тем исследование термоокислительной деструкции полиарилатов на основе фталевых кислот показало, что указанные полимеры более стойки к воздействию кислорода, нежели поликарбонат [5]. Однако, полиарилаты переходят в вязко-текущее состояние при сравнительно высоких температурах, что вызывает деструктивные процессы при переработке [6].

Полиэфирокарбонат, полученный на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана), фосгена и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХИК) (мольное соотношение фосген : ДХИК = 1 : 1)



имеет более низкие температуры перехода в вязко-текущее состояние [7]. В этой связи представляется весьма интересным исследовать гидролитическую устойчивость сложноэфирных связей в указанном сополимере по сравнению с поликарбонатом на основе диана и полиарилатом из диана и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Методика эксперимента

Синтез полиэфирокарбоната подробно описан в предыдущей работе [7]. Кинетика гидролитической деструкции сополимера была изучена на статической вакуумной установке, описанной в работе [8].

Для изучения характера изменения структуры в результате деструкции навески сополимера поместили в предварительно вакуумированные запаянные ампулы калиброванного объема с заданным давлением паров воды.

ИК-спектры были получены на двухлучевом спектрометре ИКС-14А. Раствор полимера в тетрахлорэтане наносили на стекла из NaCl, после чего растворитель удаляли испарением в струе сухого азота.

Результаты и обсуждение

Из полученных кинетических кривых (рис. 1) видно, что скорость гидролитической деструкции полиэфирокарбоната занимает промежуточное положение между скоростью деструкции поликарбоната и полиарилата на основе изофталевой кислоты. Следовательно, можно предположить, что введение в цепь поликарбоната арилатных звеньев на основе изофталевой кислоты повышает гидролитическую устойчивость полимера.

Для подтверждения этого предположения были изучены ИК-спектры полиэфирокарбоната (рис. 2) и некоторых модельных соединений. Из рисунка видно, что сложноэфирные группы полиэфирокарбоната характеризуются двумя четко выраженными полосами поглощения. Полоса поглощения с максимумом 1735 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями сложноэфирной связи $-\text{COO}-$, полоса поглощения с максимумом

1760 cm^{-1} — валентными колебаниями карбонатной связи $-\text{O}-\text{COO}-$. Аналогичное положение рассмотренных полос поглощения имеют и модельные соединения — дифенилкарбонат и фенилбензоат.

По мере возрастания глубины деструкции сополимера в присутствии паров влаги интенсивность полосы поглощения карбонатной группы по сравнению со сложноэфирной уменьшалась. Вместе с тем на поздней стадии реакции наблюдалось слабое возрастание плеча полосы поглощения с

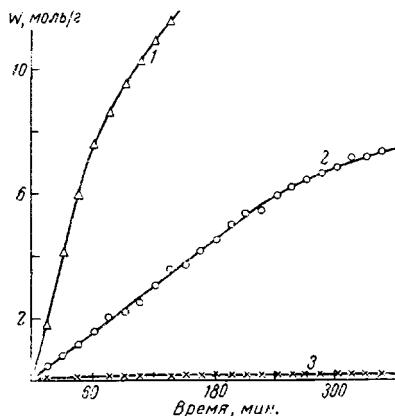


Рис. 1. Кинетические кривые гидролитической деструкции поликарбоната (1), полиэфирокарбоната (2) и поликарилата (3) при 280° и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ мм рт. ст.

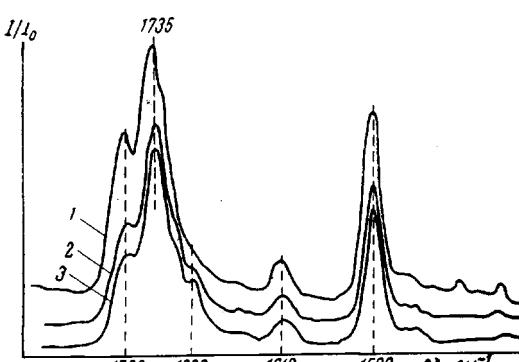


Рис. 2. Изменение интенсивности полос поглощения валентных колебаний сложноэфирных групп и ароматических циклов
280°, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 34$ мм рт. ст., продолжительность гидролиза (мин.): 1 — 0, 2 — 60, 3 — 240

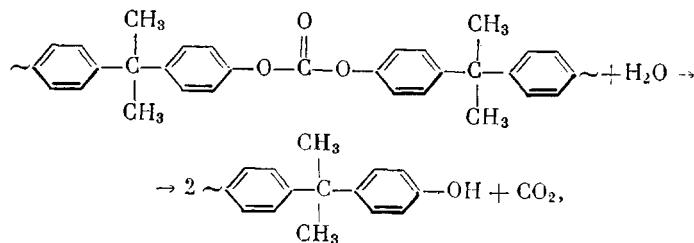
максимумом около 1690 cm^{-1} , что соответствует поглощению, связанному с колебаниями концевых карбоксильных групп [9], образующихся при частичном гидролизе сложноэфирных групп. Для полукачественной оценки скорости гидролиза сложноэфирных и карбонатных групп сополимера было изучено изменение отношения интенсивностей указанных полос поглощения к интенсивности полосы поглощения с максимумом 1500 cm^{-1} , которая характеризует валентные колебания в ароматических циклах [9].

Такая оценка может быть сделана при отсутствии раскрытия ароматических циклов в процессе деструкции. Ранее было показано [1—4], что в аналогичных условиях в процессе деструкции таких реакций не наблюдается.

На рис. 3 представлены кривые изменения отношения интенсивностей полос поглощения каждой из сложноэфирных групп к интенсивности полосы поглощения ароматических циклов. Как видно из рисунка, отношение интенсивности полос поглощения карбонатных групп к интенсивности полосы поглощения ароматических циклов (кривая 2) уменьшается по ходу реакции с заметной скоростью, тогда как отношение интенсивности полосы поглощения сложноэфирных групп к интенсивности полосы поглощения ароматических циклов (кривая 3) уменьшается незначительно. Это подтверждается также сравнительно низкой скоростью образования концевых карбоксильных групп в процессе термического гидролиза (кривая 4). Кроме того, этот факт особенно наглядно подтверждается из непосредственного сравнения интенсивностей полос поглощения сложноэфирных и карбонатных групп (кривая 1).

Гидролиз карбонатных групп, как известно [2—4], приводит к образованию двух концевых гидроксильных групп и одного моля CO_2 на каж-

дую карбонатную группу:



тогда как распад сложноэфирных групп приводит к образованию одной карбоксильной и одной гидроксильной группы без выделения газообразных продуктов. Следовательно, количество выделившейся двуокиси углерода должно быть обратно пропорционально остаточному содержанию карбонатных групп в полиэфирокарбонате на всем протяжении реакции, т. е. обратно пропорционально оптической плотности полосы поглощения карбонатной группы, а следо-

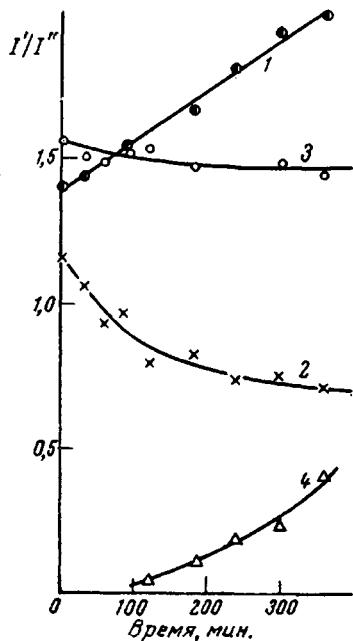


Рис. 3. Изменение отношения интенсивностей полос поглощения

$$1 - \frac{I_{1776}}{I_{1761}}; \quad 2 - \frac{I_{1549}}{I_{1531}}; \quad 3 - \frac{I_{1735}}{I_{1690}}; \quad 4 - \frac{I_{1690}}{I_{1531}}$$

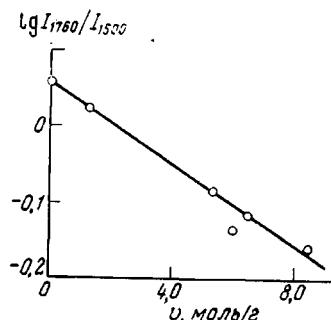


Рис. 4. Зависимость отношения оптической плотности от количества выделившейся двуокиси углерода (v), 280° , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 34 \text{ мм рт. ст.}$

вательно, и отношению оптических плотностей полос поглощения карбонатной группы и ароматических циклов в полиэфирокарбонате к моменту измерения количества выделившейся CO_2 .

На рис. 4 представлена зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения карбонатной группы и ароматических циклов в полиэфирокарбонате от количества двуокиси углерода, выделившейся в результате гидролиза. Как видно из рисунка, точки удовлетворительно ложатся на прямую, что подтверждает справедливость сделанного предположения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе термического гидролиза в выбранных условиях в основном распадаются карбонатные группы полиэфирокарбоната. Следовательно, состав полиэфирокарбоната влияет не только на температуру перехода в вязко-текучее состояние, как это показано в [7], но и на гидролитическую, а следовательно, и термоокислительную стабильность сополимера.

Выводы

1. Изучена гидролитическая стабильность полизифирокарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

2. Показано образование CO_2 в результате гидролиза карбонатной связи в процессе термического гидролиза полиэфирокарбоната, а также образование концевых карбоксильных групп изофталевой кислоты, вызванное частичным гидролизом сложноэфирных связей.

3. Доказано, что в полизифирокарбонате наименее гидролитически стойкой является карбонатная связь.

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

Поступила в редакцию
17 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

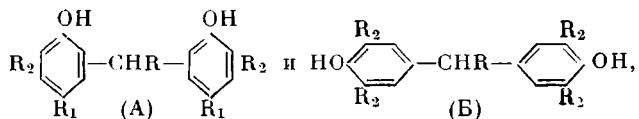
- Б. М. Коварская, М. С. Акутин, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
 - А. И. Сиднев, А. С. Телешова, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 69, 134, 1967.
 - А. И. Сиднев, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 69, 129, 1967.
 - А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленникова, Е. М. Гробман, К. И. Третьякова, Н. И. Кокорева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960 г., Секция III.
 - Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, А. М. Шабадаш, М. Б. Нейман, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 453, 1962.
 - М. С. Акутин, В. В. Коршак, Л. А. Родивилова, С. В. Виноградова, Ю. М. Будницкий, П. М. Валецкий, А. С. Лебедев, Пласт. массы, 1962, № 11, 20.
 - Г. С. Нолесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Высокомолек. соед., 69, 49, 1967.
 - М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сидnev, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.
 - К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 55.

УДК 678.04:54

СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ БИФЕНОЛОВ

*И. Г. Арзаманова, А. С. Пращикова, Е. Н. Гурьянова,
А. Е. Гринберг*

Ранее были установлены некоторые закономерности влияния строения орто- и пара-заместителей на реакционную способностьmonoфенолов в модельных реакциях и свойства этих соединений как ингибиторов окисления каучука. Настоящая работа является продолжением этого исследования и посвящена изучению бифенолов типа



где R = H, C₆H₅; R₁ = CH₃, Cl; R₂ = H, C(CH₃)₃ (исследованные соединения приведены в таблице).

В литературе сведения о свойствах таких соединений и активности их как антиоксидантов ограничены [2–4].