

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА НА ОСНОВЕ 1,1-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛЭТАНА

O. V. Смирнова, Е. Я. Робас, Г. С. Колесников

Проведенные ранее работы по получению поликарбонатов на основе различных дифенолов позволили установить некоторые зависимости свойств поликарбонатов от строения исходного дифенола. Так, несимметричность строения исходных дифенолов и затрудненность ориентации полимерных молекул уменьшают способность к кристаллизации пленочных материалов вследствие увеличения доли аморфной фазы в полимере [1].

Поликарбонат на основе 1,1-ди-(4-оксифенил)-1-фенилэтана (ДФФЭ) и фосгена, кроме пониженной способности к кристаллизации, обладает повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции, так как содержит один первичный алифатический атом углерода; известно, что прочность C—H-связи в поликарбонатах возрастает от третичного к первично-му атому углерода [2].

Целью данного исследования явилось изучение основных зависимостей реакции поликонденсации ДФФЭ и фосгена на поверхности раздела фаз и нахождение оптимальных условий реакции получения поликарбоната. Литературные данные о синтезе указанного полимера ограничиваются указанием на его температуру плавления [3].

Экспериментальная часть

ДФФЭ был получен описанным ранее методом [6]; т. пл. 184—185°; по литературным данным т. пл. 187—188° [6].

Найдено, %: С 83,23, 83,42; Н 6,44, 6,21
 $C_{20}H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 83,06; Н 6,23

Получение поликарбоната на основе ДФФЭ и фосгена. Для проведения поликонденсации на поверхности раздела фаз к воднощелочному раствору приливали раствор фосгена в метиленхлориде; реакцию проводили при сильном перемешивании реакционной массы (скорость вращения мешалки 4000 об/мин). Продолжительность реакции составляла 30 мин. В качестве катализатора применяли триизотиамин. После окончания реакции избыточную щелочь нейтрализовали соляной кислотой и полученную вязкую массу (раствор поликарбоната в метиленхлориде) промывали водой до нейтральной реакции. Метиленхлорид отгоняли, полимер измельчали и сушили. Сухой поликарбонат растворяли в метиленхлориде, переосаждали двукратным количеством ацетона и высушивали. Разбавленный раствор поликарбоната в метиленхлориде фильтровали для удаления солей, затем отгоняли часть растворителя (вместе с метиленхлоридом отгоняются следы влаги) и из полученного 20%-ного раствора отливали пленки.

Для определения оптимальных условий получения поликарбоната на основе ДФФЭ и фосгена были выяснены зависимости выхода и приведенной вязкости (для раствора 0,5 г поликарбоната в 100 мл CH_2Cl_2) от концентрации компонентов, избытка щелочи, избытка фосгена, количества катализатора и продолжительности реакции.

Обсуждение результатов

Предварительные исследования показали, что для получения воднощелочного раствора ДФФЭ необходимо брать избыток щелочи более 50% от количества теоретически необходимого для превращения дифенола в дифенолят, так как при меньшем количестве щелочи в значительной степени наблюдается гелеобразование. В дальнейшем мы брали 100%-ный избыток щелочи, что соответствует мольному соотношению дифенол : щелочь, равному 1 : 4. Для определения зависимости приведенной вязкости поликарбоната на основе ДФФЭ от концентрации исходных компонентов в водной и органической фазах была проведена серия опытов при приме-

нении мольных соотношений ДФФЭ, фосгена и щелочи соответственно 1 : 1 : 4, результаты опытов представлены на рис. 1, а. Как видно из приведенных данных, при получении поликарбоната на основе ДФФЭ оптимальной является концентрация раствора дифенола, равная 0,3 моль/л. При проведении опытов по определению оптимального количества щелочи в водной фазе (рис. 1, б) было установлено, что оптимальным является 100%-ный избыток против теоретически необходимого количества.

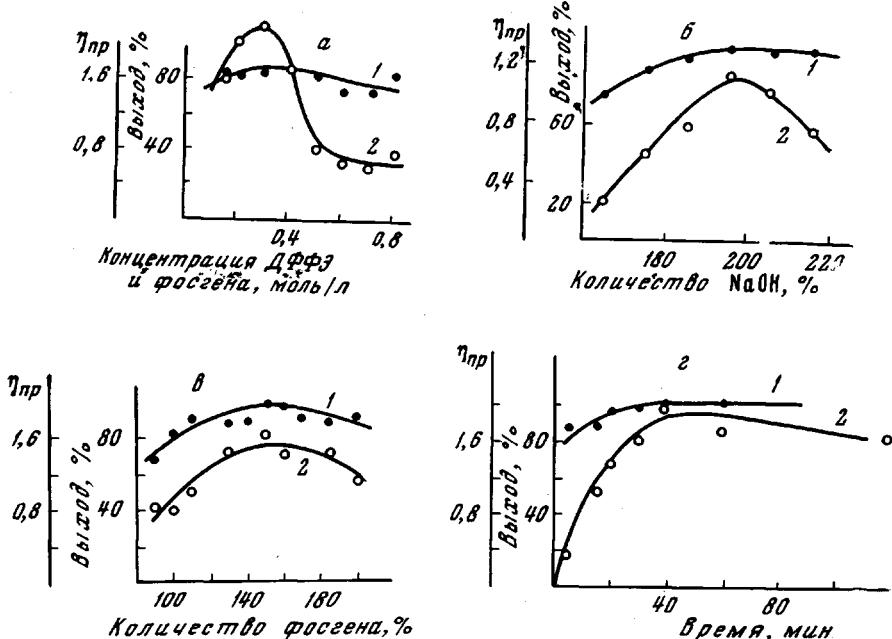


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и приведенной вязкости (2) поликарбоната на основе ДФФЭ и фосгена:
а — от концентрации исходных веществ; б — от количества NaOH; в — от количества фосгена; г — от продолжительности реакции

Для получения высокого выхода поликарбоната с высоким молекулярным весом необходим избыток COCl_2 (вследствие повышенного расхода его в результате гидролиза). На рис. 1, в приведены зависимости выхода и приведенной вязкости поликарбоната от избытка фосгена при оптимальном количестве щелочи, равном 200% от теории. Из рис. 1, в видно, что оптимальным количеством фосгена при 100%-ном избытке щелочи является 50%-ный избыток этого реагента по отношению к теоретически необходимому количеству. Как недостаток, так и избыток фосгена приводят к образованию макромолекул с одинаковыми концевыми группами и к прекращению роста полимерной цепи. При проведении реакции в качестве катализатора применялся триэтиламин в количестве 0,8% от дифенола.

Проведенные опыты показали, что при изменении количества катализатора от 1 до 0,5% выход полимера и его молекулярный вес практически не изменяются. Изучение зависимости приведенной вязкости и выхода поликарбоната на основе ДФФЭ от продолжительности реакции (рис. 1, г) показало, что оптимальной является продолжительность реакции, равная 40 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к некоторому понижению вязкости продукта. Полимер, полученный при оптимальных условиях, имел наибольшую характеристическую вязкость, равную 1,25 дл/г.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые для образцов поликарбонатов с характеристикой вязкостью 1,25 дл/г (кривая 2) и 0,45 дл/г

(кривая 1), снятые на приборе Цетлина при постоянной нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм. Кривая 2 имеет область высокоэластического состояния, что говорит об определенной эластичности поликарбоната на основе ДФФЭ с более высоким молекулярным весом.

Термостабильность образцов поликарбоната на основе ДФФЭ была определена термогравиметрическим методом на дериватографе и представлена на рис. 3 (кривая 3). Для сравнения представлены данные о термоста-

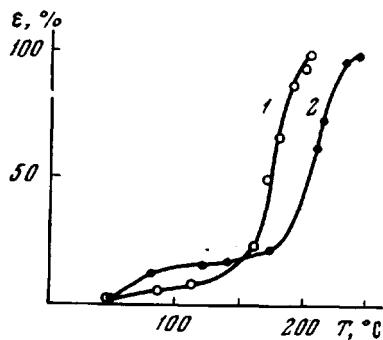


Рис. 2

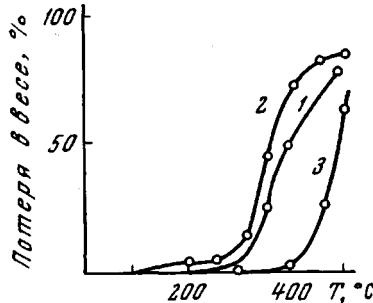


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические свойства поликарбоната на основе ДФФЭ и фосгена. С характеристической вязкостью 0,45 (1) и 1,25 дл/г (2)

Рис. 3. Термостабильность поликарбонатов:
1 — дифлон; 2 — илон; 3 — поликарбонат на основе ДФФЭ

бильности дифлона и илона [4] (соответственно, кривые 1 и 2). Из сравнения этих данных видно, что значительная потеря в весе у дифлона и илона начинается при 300°, тогда как у поликарбоната на основе ДФФЭ заметная потеря в весе наблюдается только при 400°. Более высокая термостабильность поликарбоната на основе ДФФЭ по сравнению с дифлоном и илоном значительно облегчает условия переработки этого поликарбоната.

Ниже приведены результаты испытаний пленок, полученных из поликарбоната на основе ДФФЭ, на прочность и диэлектрические свойства.

Прочность при растяжении	630 кГ/см ²
Удлинение при разрыве	48%
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,003
Удельное объемное сопротивление	6,3·10 ¹⁵ ом·см
Удельное поверхностное сопротивление	5,4·10 ¹⁴ ом

Приведенные данные позволяют считать образец поликарбоната на основе ДФФЭ и фосгена, по механическим и диэлектрическим свойствам не уступающим дифлону и илону [5].

Выводы

- Получен поликарбонат на основе 1,1-ди-(4-оксифенил)-1-фенилэтана методом поликонденсации на поверхности раздела фаз; найдены оптимальные условия синтеза.
- Определены некоторые физико-механические свойства полученного поликарбоната; установлена повышенная термостабильность данного поликарбоната по сравнению с дифлоном и илоном.

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

Поступила в редакцию
6 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., 5, 1941, 1963.
2. Б. М. Коварская, Г. С. Колесников, И. И. Левантовская, О. В. Смирнова, Г. В. Дралюк, Л. С. Полетахина, Е. В. Коровина, Пласт. массы, 1966, № 6, 41.
3. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967, стр. 82.
4. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Р. М. Асеева и др., Пласт. массы, 1967, № 4, 23.
5. Г. С. Колесников, В. Н. Котрелев, Т. Д. Кострюкова, З. В. Ляминка и др., Пласт. массы, 1967, № 4, 23.
6. T. Zinske, Ann. Chem. 363, 275, 1908.

УДК 541.64+678.01

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ БУТИЛКАУЧУКА

В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный

Бутилкаучук (БК), являющийся сополимером полизобутилена с небольшим (1—2%) количеством диенов, по гидродинамическому поведению в растворе практически не отличается от полизобутилена (ПИБ). Изучению характеристической вязкости растворов ПИБ посвящен ряд работ [1—3].

В то же время систематические данные по седиментационному анализу растворов ПИБ и БК в литературе отсутствуют, что затрудняет исследование молекулярновесовых распределений (МВР) этих важных полимеров. Данная работа посвящена изучению седиментационного поведения макромолекул бутилкаучука с целью получения исходных данных для анализа МВР.

Материалы, методика измерений

Изучали фракции лабораторного образца БК с содержанием 1 мол.% изопрена. Константы седиментации измеряли при 20° в смешанном растворителе (39,5 вес. % метилэтилкетона + 60,5 вес. % гексана), который для бутилкаучука близок к термодинамически идеальному; $\theta = 8^\circ$.

Ранее нами было показано, что характер концентрационной зависимости скорости седиментации отражает величину гидродинамического взаимодействия между макромолекулами в процессе седиментации [4]. Поэтому знание параметров концентрационной зависимости необходимо для правильной интерпретации экспериментальных данных скоростного седиментационного анализа. Константы седиментации при четырех концентрациях (0,1—0,4%) измеряли в течение одного опыта (при этом использовали бисекториальные кюветы с наклонными стеклами) и рассчитывали из начального наклона графика $\lg x_m = f(t)$. При $x_m - x_0 < 0,25 \text{ см}$ (x_m и x_0 — координаты максимума градиентной кривой и мениска) эти графики представляют собой прямую линию; измерения проводили при скорости вращения ротора 46 000 об./мин, соответствующей $\omega^2 = 2,31 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-2}$.

Рис. 1. Концентрационная зависимость скорости седиментации для фракций БК различного молекулярного веса

На рис. 1 в координатах $1/s - c$ приведены результаты исследования концентрационной зависимости для ряда фракций в выбранном растворителе при 20°. Как видно из рис. 1, в изученном интервале концентраций зависимости $1/s = f(c)$ являются линейными, причем наклон прямых не зависит от молекулярного веса фракций. Ана-