

6. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, Высокомолек. соед., 2, 482, 1960.
  7. Н. С. Гилинская, Ф. А. Галил-Оглы, Г. А. Губай, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1964, № 12, 7.
  8. Н. С. Гилинская, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1967, № 3, 9.
  9. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 1799, 1962.
- 

УДК 541.64:678.674

## СИНТЕЗ ПОЛИ-2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФОРГЕКСАМЕТИЛЕНКАРБОНАТА

*Б. Ф. Маличенко, В. И. Феоктистова, А. Е. Нестеров*

Фторсодержащие полиэфиры представляют значительный интерес для производства масло-бензостойких каучуков, эксплуатируемых при низких температурах. Полиэфиры, у которых атомы фтора находятся в боковых цепях — поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилат [1], поли-3-перфторметокси-1,1-дигидроперфторпропилакрилат [2] и сходные полимеры — получают полимеризацией соответствующих полифторалкилакрилатов. Полиэфиры, у которых атомы фтора находятся в главной полимерной цепи — полигексафторпентиленадипинат [3] и родственные полимеры, — получают поликонденсацией фторированных и нефторированных дикарбоновых кислот и фторированных или нефторированных диолов. Несмотря на малую гидролитическую стойкость, перечисленные полиэфиры вырабатываются в промышленном масштабе. Фторсодержащие полиэфиры на основе угольной кислоты (поликарбонаты) в литературе не описаны.

Представляло интерес синтезировать и изучить свойства фторсодержащих поликарбонатов, которые могут представлять интерес как самостоятельные продукты, так и в качестве составных частей для получения каучуков. В качестве объекта для исследования был выбран поликарбонат, синтезированный на основе 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиола-1,6. Для сравнения физико-химических свойств из гександиола-1,6 (ГД) был синтезирован его нефторированный аналог.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгександиол-1,6 (ОФГД) получают по известному методу [4], очищают перекристаллизацией из бензола; применяют продукт с т. пл. 68° [4]. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилен-1,6-бис-(хлорформиат) (ОФБХ) получают из ОФГД и фосгена в среде безводного бензола при 5° в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода. Очищают фракционированием в вакууме, применяют продукт с т. кип. 67—68° / 1 мл [5]. Гександиол-1,6 (ГД) очищают перекристаллизацией; применяют продукт с т. пл. 42°. Гексаметилен-1,6-бис-(хлорформиат) (ГБХ) получают по известному способу [6], очищают фракционированием в вакууме; применяют продукт т. кип. 131—134° / 4 мл [6].

**Синтез поликарбоната.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником, защищенным от доступа влаги, помещают раствор 0,01 моля диола и 0,01 моля бис-хлорформиата в 30 мл безводного растворителя (при 10—25° применяют эфир, при температурах выше 25° применяют диоксан или диметиловый эфир этиленгликоля). При перемешивании в течение 0,5 часа прибавляют по каплям раствор 0,02 моля безводного пиридина в 10 мл того же растворителя. Реакционную массу перемешивают определенное время. Солянокислый пиридин отфильтровывают, фильтрат промывают водой до отсутствия ионов хлора. Растворитель отгоняют и остаток сушат в вакууме до постоянного веса. Величину характеристической вязкости определяют для 0,5%-ных растворов поликарбонатов в диметилформамиде при 30° (для поликарбонатов с молекулярными весами >3000 и >1800 для фторированных и нефторированных соответственно) и для 2%-ных растворов в том же растворителе и при той же температуре

### Свойства синтезированных поликарбонатов

Поликарбонат на основе	Содержание OH-группы, %	Мол. вес	Коэффициент поликонденсации	$[\eta]$ , дЛ/г	$T_{\text{пл.}}$ , °C	$T_c$ , °C
ОФГД	2,43	1400	5	0,045	Жидкость	--
	1,31	2590	9	0,07	То же	--
	1,18	2880	10	0,10	» »	--
	0,91	3730	13	0,12	» »	--
	0,65	5230	18	0,14	39	-41
ГД	4,96	680	5	0,054	Жидкость	--
	3,95	860	6	0,066	То же	--
	2,55	1330	9	0,082	» »	--
	1,77	1920	13	0,09	47—48	--
	1,43	2370	17	0,11	48—49	--
	--	2850*	20	0,12	49—50	-43

\* Молекулярный вес образца определен из соотношения  $[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} M^{0,557}$ .

(для поликарбонатов с молекулярными весами  $<3000$  и  $<1800$  для фторированных и нефторированных соответственно). Молекулярный вес полученных поликарбонатов определяют химическим методом по концевым гидроксильным группам. Ошибка в определении молекулярных весов не превышает 1,3% для фторированных и 4% для нефторированных поликарбонатов. Потерю в весе для этих поликарбонатов (нагревание 0,1 г полимера при  $220$  и  $300^\circ$  в течение 3,5 час. при 1 мм) определяют весовым методом. Гидролитическую стойкость (нагревание полимера с 20-кратным избытком 10%-ного NaOH или 10%-ной  $H_2SO_4$  на кипящей водяной бане) оценивают по времени, требуемому для полного разрушения поликарбоната. Свойства поликарбонатов приведены в таблице.

### Обсуждение результатов

Для синтеза фторсодержащих поликарбонатов из ОФГД и ОФБХ обычные растворители (бензол, хлороформ), применяемые для синтеза нефторированных поликарбонатов, оказались непригодными вследствие низкой растворимости в них ОФГД. Поэтому для синтеза фторсодержащих поликарбонатов были применены растворители класса эфиров: диэтиловый эфир (при проведении реакции поликонденсации при  $10$ — $25^\circ$ ),

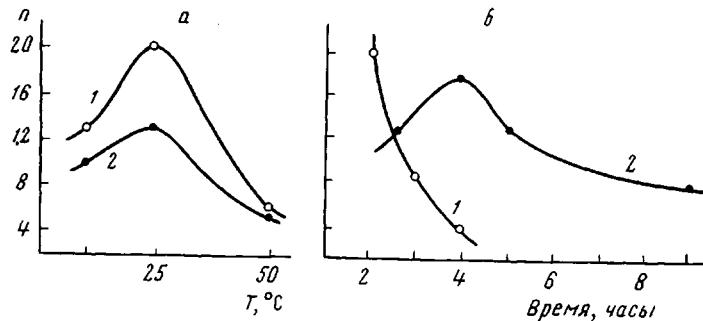


Рис. 1. Зависимость коэффициента поликонденсации ( $n$ ) от температуры реакции (а) и продолжительности реакции при  $25^\circ$  (б):  
1 — нефторированный, 2 — фторированный поликарбонаты

диметиловый эфир этиленгликоля и диоксан (при температурах реакции  $50$ — $75^\circ$ ). На рис. 1, а показана зависимость коэффициента поликонденсации поликарбонатов от температуры при постоянной продолжительности поликонденсации, равной для поликарбоната из ОФГД 2,5 часа, а для поликарбоната из ОФБХ — 2 часа. Из рис. 1, а видно, что с повышением температуры коэффициент поликонденсации обоих поликарбонатов вна-

чале увеличивается, достигает максимального значения при  $25^\circ$ , а затем уменьшается. На рис. 1, б показано изменение коэффициентов поликонденсации этих поликарбонатов от продолжительности реакции, проводимой при  $25^\circ$ . Для фторсодержащего поликарбоната коэффициент поликонденсации нарастает в течение 4 час., после чего уменьшается. Для нефторированного поликарбоната максимальное значение коэффициента поликонденсации достигается намного быстрее, чем для фторсодержащего полимера. Это связано, вероятно, с различной реакционной способностью ОФГД и ОФБХ и ГБХ и ГД. ОФГД в силу индуктивного влияния фторированного радикала обладает более кислыми свойствами, чем гександиол. Поэтому он легко образует солеобразные продукты с пиридином. Последние обладают меньшей активностью по отношению к бисхлорформиату, что уменьшает скорость реакции поликонденсации. Для синтезированных поликарбонатов была определена потеря веса при нагревании их в вакууме при  $220$  и  $300^\circ$  в течение 3,5 час. Для этих исследований были выбраны образцы поликарбонатов с различными молекулярными весами. Для фторированного поликарбоната величина молекулярного веса составляет  $5160$ , а для нефторированного —  $2850$ . Однако их коэффициенты поликонденсации близки по величине и составляют для фторированного полимера  $18$  и для нефторированного  $20$ . Оказалось, что при  $220^\circ$  потеря веса обеими поликарбонатами за 3,5 часа практически одинакова (фторированного —  $8\%$ , нефторированного —  $9\%$ ). При  $300^\circ$  потеря веса фторированным поликарбонатом практически остается на прежнем уровне (за 3,5 часа при  $300^\circ$  он теряет  $7\%$ ), тогда как для его нефторированного аналога она составляет  $58\%$ . Вероятно, что повышение термостабильности фторированных поликарбонатов связано с усилением межмолекулярных взаимодействий макроцепей последнего по сравнению с его нефторированным аналогом. Для полизифиров на основе фторированных диолов и нефторированных алифатических дикарбоновых кислот отмечена хорошая устойчивость к действию высоких температур [7], однако они теряют  $25\%$  веса в вакууме при  $290^\circ$  в течение 2 час. Фторсодержащий поликарбонат в более жестких условиях теряет в весе значительно меньше, чем указанные полизифиры.

Как и следовало ожидать, устойчивость фторсодержащего поликарбоната к действию  $10\%-ного$  раствора  $\text{NaOH}$  при  $100^\circ$  значительно ниже, чем у его нефторированного аналога. Первый нацело разрушается за  $3,75$  часа, тогда как для полного разрушения последнего требуется  $21$  час. В кислой среде фторсодержащий поликарбонат более устойчив, чем его нефторированный аналог. Для его разрушения требуется нагревание с  $10\%-ной$  серной кислотой в течение  $37$  час., тогда как нефторированный поликарбонат полностью разрушается за  $24$  часа. В данном случае уменьшение электронной плотности на атоме углерода карбонатной группы под влиянием фторированного радикала облегчает его атаку нуклеофильными агентами (гидролиз в щелочной среде) и затрудняет взаимодействие с электрофильными агентами (гидролиз в кислой среде). Методом дифференциально-термического анализа исследованы температуры стеклования ( $T_c$ ) указанных поликарбонатов. В результате исследований найдено, что  $T_c$  равны  $-41$  и  $-43^\circ$  соответственно для фторированного и нефторированного поликарбонатов.

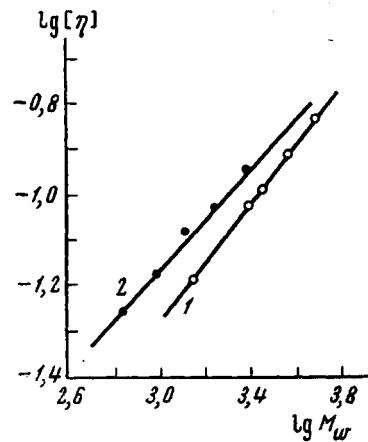


Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M_w$  нефторированного (1) и фторированного (2) поликарбонатов

Данные, приведенные в таблице, использованы для расчета констант, применяемых в уравнении, связывающем вязкость и молекулярный вес. На рис. 2 приведены зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$ . В пределах экспериментальных ошибок точки укладываются на прямые линии, по которым были определены константы в уравнении типа Марка — Кунна — Хаувинка, связывающего зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:  $[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,557}$  дл/г (нефторированный поликарбонат),  $[\eta] = 5,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,655}$  дл/г (фторированный поликарбонат).

Представляло интерес сравнить гибкость цепей для фторированных и нефторированных поликарбонатов. Для этой цели было использовано эмпирическое уравнение Штокмайера — Фиксмана [8]:

$$[\eta] = \Phi (h_{\theta}^2 / M)^{1/2} \cdot M^{1/2} + 0,51 \text{ FB}M,$$

где  $\Phi = 2,6 \cdot 10^{21}$ ,  $(h_{\theta}^2)^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи в  $\theta$ -точке,  $B$  — константа, характеризующая взаимодействие в системе полимер — растворитель. Согласно уравнению (1) по графику зависимости  $[\eta] / M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  можно определить величину  $(h_{\theta}^2 / M)^{1/2}$ , характеризующую гибкость полимерной цепи. Для исследованных образцов величина  $(h_{\theta}^2 / M)^{1/2}$  равна  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $0,5 \cdot 10^{-3}$  для нефторированных и фторированных поликарбонатов соответственно. Если относить величину  $(h_{\theta}^2)^{1/2}$  не к  $M$ , а к коэффициенту поликонденсации  $n$ , то отношение  $(h_{\theta}^2 / n)^{1/2} / (h_{\theta}^2 / n)^{1/2}_{\text{нефт}} = 1,32$  выражает относительное увеличение жесткости цепи поликарбоната при введении в нее атомов фтора. Полученная величина показывает, что это увеличение жесткости цепи составляет  $\sim 30\%$ .

### Выводы

1. Синтезирован первый представитель алифатических фторсодержащих поликарбонатов — поли-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметиленкарбонат и исследованы его некоторые физико-химические свойства.

2. Показано, что устойчивость фторсодержащих поликарбонатов в кислой среде превосходит, а в щелочной среде уступает устойчивости его нефторированного аналога.

3. Устойчивость фторсодержащего поликарбоната к действию высоких температур намного превышает устойчивость его нефторированного аналога и целиэфиров, синтезированных на основе нефторированных алифатических дикарбоновых кислот и фторированных диолов.

4. Определены молекулярные веса и характеристические вязкости полученных образцов фторсодержащего поликарбоната и найдены коэффициенты уравнения Кунна — Марка — Хаувинка. Установлено соотношение:  $[\eta] = 5,6 \cdot 10^{-4} M^{0,655}$  дл/л. Показано, что жесткость цепи фторсодержащего поликарбоната увеличивается на 30% по сравнению с нефторированным аналогом.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
24 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Griffin, Rubber World, 136, 687, 1957.
2. J. Montermoso, Rubber Chem. and Technol., 1521, 1961.
3. G. C. Schweiger, P. Robitschek, J. Polymer Sci., 24, 33, 1957.
4. E. T. McVee, W. F. Margluff, O. R. Pierce, J. Amer. Chem. Soc., 74, 444, 1952.
5. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ж. общ. химии, 38, 2338, 1968.
6. T. Hoshio, I. Ichikizaki, Chem. High Polymers Japan, 2, 328, 1945.
7. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2935, 1964.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.