

УДК 541.64.678.(674+674-13)

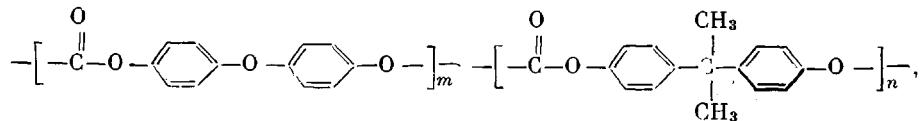
**ПОЛИКАРБОНАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ
НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ОКСИДА**

**O. V. Смирнова, | Г. С. Колесников |, A. K. Микитдаев,
K. Биджоски**

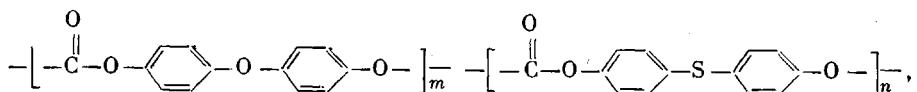
При изучении смешанных поликарбонатов, одним из исходных дифенолов для синтеза которых являлся 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан (диан), нами было установлено [1], что замена атомов водорода изопропильной группы на различные заместители приводит к изоморфному замещению звеньев.

В случае наличия заместителей в ароматических ядрах дифенолов [2] возможность изоморфного замещения звеньев показана для ди-(4-оксифенил)метана, 1,2-ди-(4-оксифенил)этана и их производных. Далее было установлено, что замена $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ группы дифенола на S и SO_2 группы приводит к монотонному понижению температуры плавления смешанных поликарбонатов вследствие уменьшения степени кристалличности [3, 4].

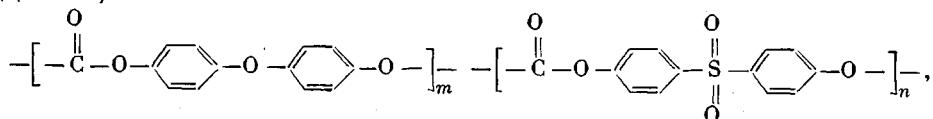
С целью выяснения возможности изоморфного замещения поликарбонатных звеньев, образованных остатками ди-(4-оксифенил)оксида (ДОФО), нами были синтезированы смешанные поликарбонаты на основе ДОФО и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП) :



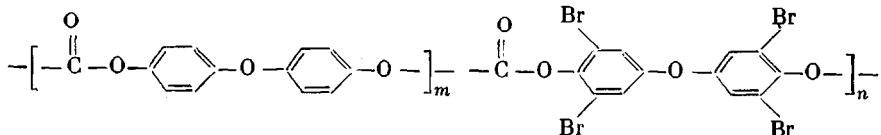
смешанные поликарбонаты на основе ДОФО и ди-(4-оксифенил)сульфида (ДОФСд) :



смешанные поликарбонаты на основе ДОФО и ди-(4-оксифенил)сульфона (ДОФСн) :



смешанные поликарбонаты на основе ДОФО и ди-(4-окси-3,5-дibромфенил)оксида (ТБДФО) :



Экспериментальная часть

Представленные в работе гомо- и смешанные поликарбонаты синтезированы методом поликонденсации на поверхности раздела фаз с использованием метиленхлорида в качестве органической фазы. Концентрация дифенола или смеси дифенолов во всех случаях составляла 0,5 моль/л. При такой концентрации дифенол или смесь дифенолов полностью растворяются в водно-щелочной среде. Выделение и очистку поликарбонатов проводили ранее описанным методом [2, 4].

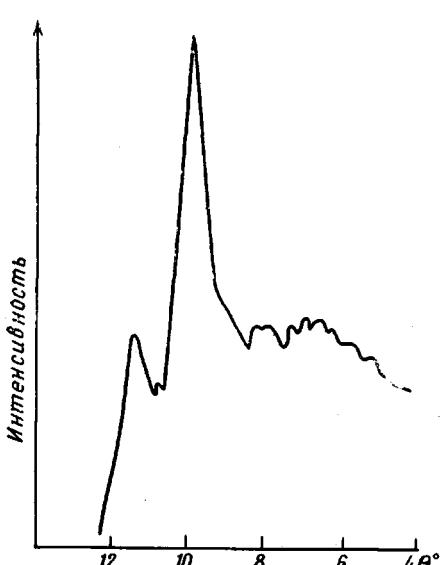


Рис. 1

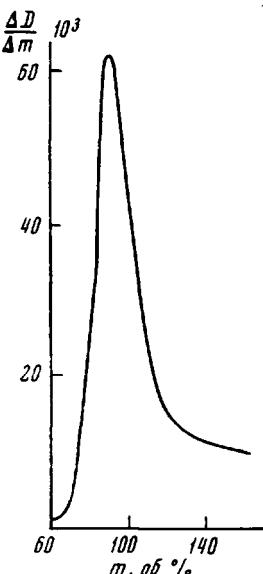
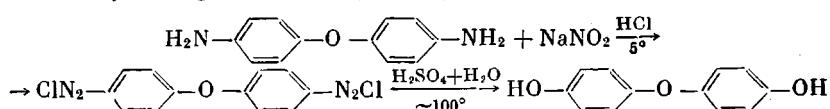


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограмма поликарбоната на основе ДОФО
Рис. 2. Дифференциальная кривая турбидиметрического титрования (смешанные поликарбонаты на основе равномолярной смеси ДОФО и ДОФП).
 m — Количество осадителя

Ди-(4-оксифенил)оксид (ДОФО) получали диазотированием ди-(4-аминофенил)-оксида с последующим разложением диазосоединения по схеме:



Для более полного разложения диазосоединения реакционный водно-кислотный раствор необходимо кипятить 2–3 часа. Черный осадок огнезависимо промывали на воронке Бюхнера до нейтральной реакции. Деажды перекристаллизованный продукт имел т. пл. 163°, выход ~ 10%. По литературным данным [5] температура плавления ДОФО 162°.

Найдено, %: С 71,38; 71,18; Н 5,38; 5,46. С₁₂H₁₀O₃. Вычислено, %: С 71,36; Н 4,98. ТБДФО получали бромированием ДОФО в ледяной уксусной кислоте, т. пл. 125°.

Обсуждение результатов

По литературным данным [6] поликарбонат на основе ДОФО можно синтезировать полипереэтерификацией.

Нами установлено, что нерастворимость поликарбоната на основе ДОФО в метиленхлориде и других хлорированных углеводородах связана с его высокой степенью упорядоченности строения (рис. 1). Следовало ожидать, что поликарбонат на основе ДОФО кристаллизуется в той же кристаллической решетке, как и поликарбонаты на основе ди-(4-оксифенил)метана и ди-(4-оксифенил)сульфида, которые кристаллизуются в одной и той же пространственной группе с близкими параметрами кри-

сталлической решетки [7]. В то же время замещение атомов водорода в ароматических ядрах дифенолов приводит к получению более растворимых поликарбонатов. Так, поликарбонат на основе ТБДФО растворяется в большинстве хлорированных углеводородов, пиридине, циклогексаноне, тогда как поликарбонат на основе ДОФО растворяется лишь в циклогексаноне и в диметилформамиде (при кипячении). Последнее связано с различной степенью упорядоченности поликарбонатов, не имеющих заместителей и имеющих заместители большого объема в ароматических ядрах. Такое же явление наблюдалось нами ранее и для поликарбонатов на основе 1,2-ди(4-окси-фенил)этана и его производных [2]. Применение циклогексанона в качестве органической фазы (вместо метиленхлорида) приводит к заметному повышению удельной вязкости поликарбоната на основе ДОФО (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость удельной вязкости и выхода поликарбоната на основе ДОФО от природы растворителя, применяемого в качестве органической фазы

Органическая фаза	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в циклогексаноне при 20°	Выход поликарбоната, %
Метиленхлорид	0,19	42
Циклогексанон	0,26	84

Так как поликарбонат на основе ДОФО не растворяется и не набухает в метиленхлориде, то этим можно объяснить пониженную удельную вязкость полимера, получаемого при применении метиленхлорида в качестве органической фазы. Однако удельная вязкость поликарбоната, получаемого при применении циклогексанона, в котором растворяется полимер на основе ДОФО, является также невысокой. Это позволяет сделать вывод о том, что молекулярный вес в данном случае определяется, в основном, реакционной способностью ДОФО при поликонденсации с фосгеном, а повышенная кислотность ДОФО приводит к получению поликарбоната невысокого молекулярного веса, так как относительная скорость гидролиза фосгена в этом случае достаточно велика. Турбиндиметрическим титрованием при помощи фотоэлектрокалориметра типа ФЭК-М показано, что полученные системы являются действительно сополимерами, а не смесями продуктов разделной конденсации дифенолов с фосгеном (рис. 2).

Исследование зависимости удельной вязкости и выхода смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов показало, что удельная вязкость повышается с увеличением содержания в исходной смеси более реакционноспособного дифенола (табл. 2).

Исследование зависимости температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава показало, что в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФО и ТБДФО, ДОФО и ДОФП температуры плавления изменяются аддитивно составу, что следует объяснить изоморфным замещением звеньев. У смешанных поликарбонатов на основе ДОФО и ТБДФО изоморфное замещение звеньев имеет место аналогично смешанным поликарбонатам на основе 1,2-ди-(4-окси-фенил)этана и 1,2-ди-(4-окси-3,5-дибромфенил)этана [2] вследствие равнозначности размеров элементар-

каноне, тогда как поликарбонат на основе ДОФО растворяется лишь в циклогексаноне и в диметилформамиде (при кипячении). Последнее связано с различной степенью упорядоченности поликарбонатов, не имеющих заместителей и имеющих заместители большого объема в ароматических ядрах. Такое же явление наблюдалось нами ранее и для поликарбонатов на основе 1,2-ди(4-окси-фенил)этана и его производных [2]. Применение циклогексанона в качестве органической фазы (вместо метиленхлорида) приводит к заметному повышению удельной вязкости поликарбоната на основе ДОФО (табл. 1).

Так как поликарбонат на основе ДОФО не растворяется и не набухает в метиленхлориде, то этим можно объяснить пониженную удельную вязкость полимера, получаемого при применении метиленхлорида в качестве органической фазы. Однако удельная вязкость поликарбоната, получаемого при применении циклогексанона, в котором растворяется полимер на основе ДОФО, является также невысокой. Это позволяет сделать вывод о том, что молекулярный вес в данном случае определяется, в основном, реакционной способностью ДОФО при поликонденсации с фосгеном, а повышенная кислотность ДОФО приводит к получению поликарбоната невысокого молекулярного веса, так как относительная скорость гидролиза фосгена в этом случае достаточно велика. Турбиндиметрическим титрованием при помощи фотоэлектрокалориметра типа ФЭК-М показано, что полученные системы являются действительно сополимерами, а не смесями продуктов разделной конденсации дифенолов с фосгеном (рис. 2).

Таблица 2
Зависимость удельной вязкости и выхода смешанных поликарбонатов на основе ДОФО и ДОФП, ДОФО и ТБДФО, ДОФО и ДОФСн от соотношения дифенолов в исходной смеси

Мольное соотношение	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в метиленхлориде при 20°	Выход поликарбоната, %
ДОФО и ДОФП		
1 : 2	0,62	88
1 : 1	0,75	62
2 : 1	0,80	67
ДОФО и ТБДФО		
1 : 3	0,19	70
1 : 1	0,22	77
3 : 1	0,25	86
ДОФО и ДОФСн		
1 : 3	0,15	46
1 : 1	0,10	42
3 : 1	0,20	56

ных звеньев вдоль цепи; в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФО и ДОФП изоморфное замещение звеньев имеет место в результате небольшого различия объемов, занимаемых атомами кислорода и углерода. У смешанных поликарбонатов на основе ДОФО и ДОФСн различие объемов, занимаемых атомами кислорода и серы, достаточно велико для предотвращения изоморфного замещения. В последнем случае температуры плавления смешанных поликарбонатов описываются приближенно уравнением Флори (рис. 3).

Рентгеноструктурный анализ показал, что кристалличность смешанных поликарбонатов лежит между кристалличностями гомополимеров при

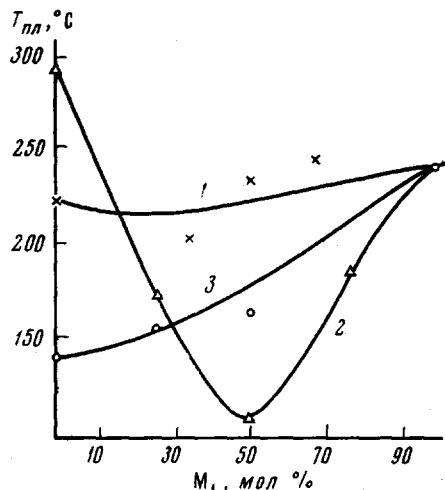


Рис. 3. Зависимость температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов
Смешанные поликарбонаты на основе: 1 — ДОФО и ДОФП; 2 — ДОФО и ДОФСн; 3 — ДОФО и ТБДФО. M₁ — Содержание ДОФО в исходной смеси дифенолов

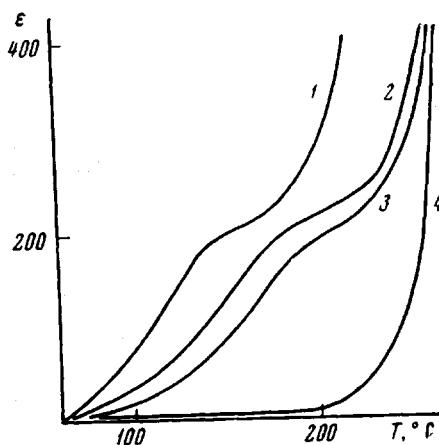


Рис. 4. Термомеханические кривые поликарбонатов:
1—3 — смешанные поликарбонаты на основе ДОФО и ДОФП. Содержание ДОФП в исходной смеси дифенолов, мол. %: 1 — 50%; 3 — 33%; 4 — поликарбонат на основе ДОФО

изоморфном замещении звеньев, а при отсутствии последнего (смешанные поликарбонаты на основе ДОФО и ДОФСн) могут получаться «полностью» аморфные сополимеры при определенных соотношениях остатков дифенолов в сополимере.

Термомеханическое исследование смешанных поликарбонатов на основе ДОФО и ДОФП проводили на приборе Хеплера при периодически прилагаемой нагрузке 2,5 кГ/см² и скорости повышения температуры 1,5—2 град/мин (рис. 4). С увеличением содержания остатков ДОФП в сополимере степень упорядоченности понижается, и на кривых начинает появляться область высокоэластичности.

Выводы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз синтезированы гомо- и смешанные поликарбонаты на основе ди-(4-оксифенил)оксида, ди-(4-окси-3,5-дибромфенил)оксида, 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, ди-(4-оксифенил)сульфона.

2. Исследована зависимость выхода и удельной вязкости, температуры плавления, термомеханических свойств смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов. Найдено, что в случае смешанных поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)оксида и ди-(4-окси-3,5-дибромфенил)оксида, ди-(4-оксифенил)оксида и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана имеет место изоморфное замещение звеньев.

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

Поступила в редакцию
6 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 7, 729, 1965.
 2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.
 3. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., А10, 96, 1968.
 4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., А10, 102, 1968.
 5. C. Hüssermann, E. Bauer, Ber., 30, 738, 1897.
 6. H. Schnell, Industr. and Engng Chem., 51, 157, 1959.
 7. R. Bonart, Makromolek. Chem., 92, 149, 1966.
-

POLYCARBONATES AND MIXED POLYCARBONATES ON THE BASIS OF Di-(4-OXYPHENYL) OXIDE

O. V. Smirnova, [H. S. Kolesnikov], A. K. Mikitaev, K. Btjoski

Summary

Homo- and mixed polycarbonates on the basis of di-(4-oxiphenyl)oxide and some other phenoles have been synthesized by interphase polycondensation. Dependence of yield and intrinsic viscosity of the mixed polycarbonates on composition of the diphenol mixture has been obtained. In the mixed polycarbonates on the basis of di-(4-oxiphenyl)oxide and di-(4-oxi-3,5-dibromophenyl)oxide, di-(4-oxiphenyl)oxide and 2,2-di-(4-oxiphenyl)propane the monomeric units are isomorphous.
