

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Агасандян, Н. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., А9, 2634, 1967.
2. С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
3. Houben-Weyl, Methoden der organischen chemie, b. XIV, teil 1: Makromolekulare Stoffe, 1, Stuttgart, 1961.
4. Современные проблемы физической органической химии, под ред. М. Е. Вольпина, изд-во «Мир», 1967, стр. 232.
5. C. Z. Sappo, Spectrochim. Acta, 10, 341, 1951.
6. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
7. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
8. I. F. Vogk, L. E. Coley, J. Polymer Sci., 43, 413, 1960.
9. А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.

УДК 541.64:678.674-13

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ФОСГЕНА, ДИАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА МЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

O. B. Смирнова, Ш. А. Самсония, Г. С. Колесников

Поликарбонат на основе диана обладает комплексом ценных свойств [1], но, несмотря на это, улучшение некоторых свойств этого полимера путем его модификации с целью расширения областей практического применения является интересной задачей.

Известно, что фосфорсодержащие полимеры, наряду с такими цennыми свойствами, как стойкость к химическим реагентам, хорошая адгезия к стеклу, бумаге, коже и др., обладают негорючностью [2].

В связи с этим представляло интерес введение в цепь поликарбоната атома фосфора путем синтеза смешанных поликарбонатов на основе фосгена, дифенола и дихлорангидрида алкилфосфиновой кислоты. Недостатком полиэфиров, содержащих фосфор, являются низкие температуры плавления. Можно было предполагать, что введение небольших количеств дихлорангидрида алкилфосфиновой кислоты в исходную смесь дихлорангидридов будет вызывать незначительное понижение температурных характеристик, но придаст поликарбонату негорючность. С этой целью нами синтезированы смешанные поликарбонаты на основе фосгена, диана и дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (ДХМФК).

Мы попытались проследить изменения свойств синтезированных фосфорсодержащих смешанных поликарбонатов в зависимости от состава исходной смеси реагирующих веществ.

Экспериментальная часть

ДХМФК очищали перегонкой в вакууме при 54—56° и остаточном давлении 4 мм (кристаллы белого цвета) [3]. По литературным данным т. пл. 33°, т. кип. 162° [2]. Найдено, %: Р 24,20; 24,55. CH_3OPCl_2 . Вычислено, %: Р 23,31.

2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан (диан) имел т. пл. 155—156°, по литературным данным т. пл. 156—157° [4].

Методика проведения поликонденсации аналогична описанной ранее для полиэфирокарбонатов [5].

Вязкость растворов определяли в тетрахлорэтане. Термомеханические кривые сняты при помощи прибора Журкова. Термоокислительную деструкцию изучали в статических условиях в приборе конструкции Шляпникова и Миллера [6]. Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе УРС-50-И с медным анодом и никелевым фильтром, позволяющим получать K_{α} -излучение. Полимер исследовали в виде таблеток, запрессованных при комнатной температуре.

В одинаковых условиях были проведены опыты при мольных соотношениях фосгена: ДХМФК, равных 80 : 20, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 20 : 80. Во всех опытах соотношение диана и смеси дихлорангидридов было равномолярное; соотношение фаз 1 : 1; растворитель CCl_4 ; количество щелочи 200% от теоретически необходимого; выходы рассчитывали, исходя из взятого количества смеси дихлорангидридов.

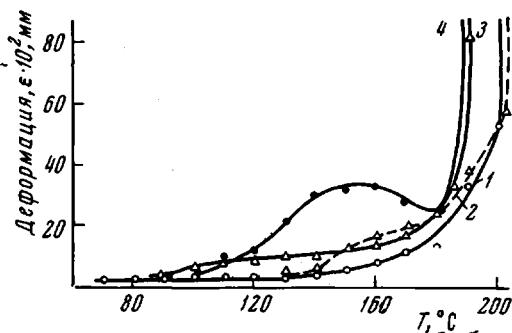
Обсуждение результатов

Синтезированные фосфорсодержащие смешанные поликарбонаты подвергали турбидиметрическому титрованию. В результате было показано, что полученные сополимеры являются однородными полимерами, а не смесями гомополимеров. Некоторые свойства синтезированных фосфорсодержащих поликарбонатов приведены в табл. 1.

Термомеханические исследования сополимеров показали, что с увеличением содержания остатков ДХМФК в цепи поликарбоната до 40% температура текучести последнего незначительно понижается (см. табл. 1).

Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров на основе фосгена, диана и ДХМФК, полученные при мольном соотношении фосген : ДХМФК:

1 — 80 : 20; 2 — 60 : 40; 3 — 50 : 50;
4 — 40 : 60 (нагрузка 1,5 кГ/см²,
время приложения нагрузки 10 сек.,
скорость повышения температуры
1—2 град/мин)



и рис. 1). С точки зрения переработки понижение температуры перехода в вязкотекущее состояние является преимуществом, так как увеличивается интервал между температурой текучести и температурой разложения, что очень важно в процессе переработки при высоких температурах (в расплаве). Известно, что высокие температуры перехода в вязкотекущее состояние приводят к деструктивным процессам при переработке [7].

Таблица 1

Свойства поликарбонатов из диана, модифицированного остатками ДХМФК, в зависимости от состава исходной смеси дихлорангидридов

Мольное соотношение фосгена : ДХМФК в исходной смеси дихлорангидридов	[η], дЛ/г	Выход полимера, %		Т. текучести, °C	Т. пл. в капилляре, °C
		непереосажденного	переосажденного		
100 : 0	0,53	70	62	210	210—236
80 : 20	0,45	67	50	190	214—218
60 : 40	0,35	61	50	185	208—210
50 : 50	0,24	80	42	180	195—196
40 : 60	0,23	80	55	180	184,5—186
20 : 80	0,18	90	56	—	170—174
0 : 100	0,10	70	49	—	≤170

Известно [8], что процесс окисления поликарбонатов на основе диана начинается с отрыва водорода от метильной группы. Распад полимерных цепей по сложноэфирным связям является последующим процессом. Таким образом, увеличение содержания метильных групп в цепи полимера должно способствовать повышению скорости окисления. Очевидно, с увеличением содержания

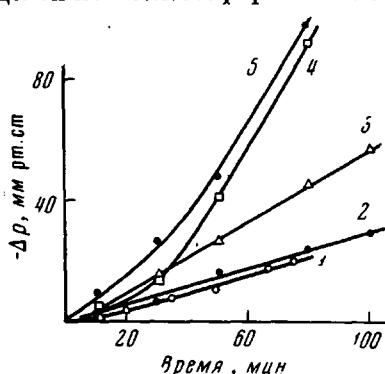
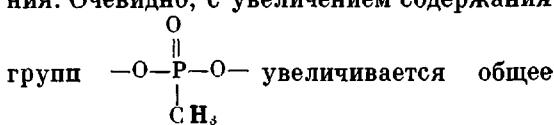


Рис. 2. Данные о термоокислительной деструкции сополимеров на основе фосгена, диана и ДХМФК при 300° и давлении кислорода 500 мм рт. ст. (навеска 0,05 г)

Сополимер, полученный при мольном соотношении фосген : ДХМФК: 1 — 100 : 0; 2 — 80 : 20; 3 — 60 : 40, 4 — 40 : 60; 5 — 0 : 100

содержание метильных групп в макромолекуле. В результате этого с повышением содержания ДХМФК в исходной смеси дихлорангидридов должно повышаться количество поглощенного кислорода при нагревании в атмосфере воздуха или кислорода, что и подтверждается данными термоокислительной деструкции (рис. 2). Интересно отметить, что введение сравнительно малых количеств ДХМФК (до 20—30%) в исходную смесь дихлорангидридов не вызывает заметного ухудшения стойкости к термоокислительной деструкции поликарбоната (рис. 2, кривая 2).

Рентгеноструктурный анализ сополимеров показал, что они имеют кристаллическую структуру (рис. 3). Из рис. 3 видно, что введение остатков ДХМФК в цепь макромолекул поликарбоната понижает степень упорядоченности смешанного полимера. По-видимому, понижение температурных характеристик полимеров с введением фосфора связано с этим явлением.

Установлено, что продолжительное воздействие нагревания (выше температуры стеклования и вблизи температуры течения) вызывает, как и в случае полизэфирокарбонатов [5, 9], повышение упорядоченности образца сополимера (рис. 3, кривые 4 и 6). Процесс кристаллизации при нагревании подтверждается также термомеханическими кривыми (см. рис. 1, кривая 4).

Для сополимеров были определены межплоскостные расстояния. Результаты приведены в табл. 2. Из рис. 3 и табл. 2 видно, что основной параметр решетки фосфорсодержащих смешанных поликарбонатов лежит в области 5,24—5,1 Å.

Исследование зависимости температуры плавления смешанных поликарбонатов от исходного состава показало, что она изменяется аддитивно и заключена между температурами плавления соответствующих гомополикарбонатов (табл. 1). По-видимому, здесь имеет место изоморфное за-

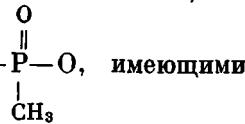
Таблица 2

Межплоскостные расстояния поликарбоната на основе фосгена, диана и ДХМФК

Мольное соотношение фосген : ДХМФК в исходной смеси дихлорангидридов	Параметр решетки d , Å				
	14,36	10,93 *	5,24	2,83	2,0
100 : 0	14,36	10,93 *	5,24	2,83	1,99 *
80 : 20	14,36	10,93	5,15	2,90	1,99
60 : 40	14,36	10,90	5,15	2,83	1,99
50 : 50	14,36	10,90	5,10	2,81	1,99
40 : 60	14,31	10,90	5,10	2,8 *	1,99 *
20 : 80	14,30	10,90	5,10	2,8 *	1,99 *
0 : 100	14,30	—	5,10	—	—

* После нагревания блоков вблизи температуры текучести сополимеров.

мешение звеньев. Из рис. 3 видно, что в смешанных поликарбонатах способность к кристаллизации сохраняется. В результате можно сказать, что



замещение поликарбонатных групп группами $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$, имеющими почти ту же длину, не изменяет период идентичности. Явление полимерного изоморфизма подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (табл. 2). Из табл. 2 видно, что изменения основных параметров кристаллической решетки в смешанных поликарбонатах почти не наблюдается. Незначительные аддитивные изменения параметров решетки можно объяснить изменением состава смешанных поликарбонатов.

Проследить структурные изменения сополимеров в зависимости от состава исходной смеси дихлорангидридов методом ИК-спектроскопии не удалось, так как в области $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания $\text{P}=\text{O}$ -групп) у поликарбонатов наблюдается интенсивное поглощение.

Синтезированные фосфорсодержащие поликарбонаты хорошо растворимы в хлорированных углеводородах и затухают при вынесении из пламени.

Выводы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз синтезированы фосфорсодержащие поликарбонаты на основе фосгена, диана и дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты.

2. Исследованы зависимости некоторых свойств смешанных фосфорсодержащих поликарбонатов в зависимости от состава исходной смеси реагирующих веществ.

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

Поступила в редакцию
22 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.
- Е. Л. Гефтер, Фосфорсодержащие мономеры и полимеры, Изд-во АН ССР, 1960.
- А. М. Киннег, Е. А. Реген, J. Chem. Soc., 1952, 3437.
- Dictionary of organic compounds, v. II, 1953, p. 242; W. Gristofor, D. Fox, Polycarbonates, N. Y., 1962.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Высокомолек. соед., Б9, 49, 1967.
- М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., 4, 602, 1961.
- М. С. Акутина, В. В. Коршак, А. А. Родицилова, С. В. Виноградова, Ю. М. Будницкий, А. С. Лебедев, Пласт. массы, 1962, № 11, 20.
- Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Высокомолек. соед., А9, 1012, 1967.

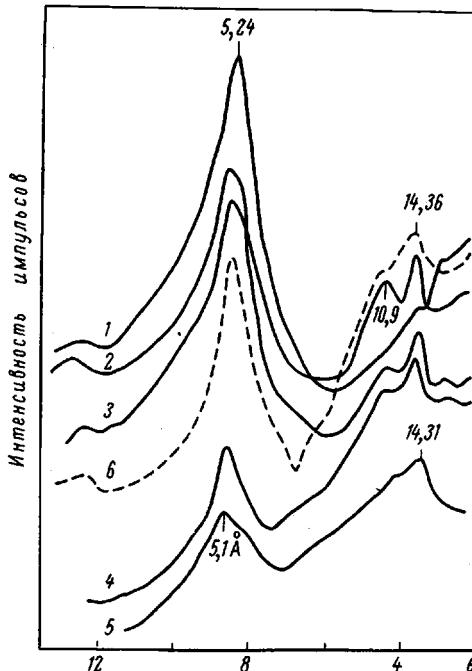


Рис. 3. Дифрактограммы блоков фосфорсодержащих смешанных поликарбонатов, полученных при мольных соотношениях фосгена : ДХМФК:

1 — 100 : 0; 2 — 80 : 20; 3 — 60 : 40; 4 — 50 : 50;
5 — 40 : 60; 6 — 50 : 50 (предварительно нагревали таблетку при 140° в течение 3 час.). θ — угол поворота образца