

УДК 541.64:678.67

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИКАРБОНАТОВ
НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ДИФЕНОЛОВ

**Г. С. Кслесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев,
В. М. Гладышев**

В предыдущих сообщениях [1—6] нами рассмотрены основные законо-мерности совместной поликонденсации двух дифенолов с фосгеном и свойства полученных смешанных поликарбонатов в зависимости от строения и состава исходных дифенолов. При этом было установлено, что удельная вязкость и составы смешанных поликарбонатов определяются реакционной способностью дифенолов, а свойства — их строением. У сополимеров с неизоморфным замещением наблюдается значительное понижение температуры плавления, по сравнению с гомополикарбонатами; оно приближенно описывается уравнением Флори [7]. Однако можно модифицировать поликарбонаты, синтезируя блок-сополимеры, блоки в которых построены на основе различных дифенолов. Можно предполагать что блок-сополикарбонаты, как и другие блок-сополимеры в большинстве случаев, будут обладать более высокими температурами плавления по сравнению со статистическими смешанными полимерами того же состава. Литературные данные о свойствах блок-сополикарбонатов отрывочны [8—11].

В данной работе проведен синтез и изучение свойств блок-сополикарбонатов на основе различных пар дифенолов в зависимости от состава последних, а также установлено влияние изоморфного замещения звеньев на свойства блок-сополикарбонатов. Исходя из указанных выше целей, в качестве исходных дифенолов были выбраны следующие пары: 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан (ДОФП) — 3,3',5,5'-тетрахлор-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан (ТХДФП); ДОФП — 1,2-ди-(4-оксифенил)этан (ДОФЭ) и ДОФП — ди-(4-оксифенил)сульфон (ДОФС).

Было установлено, что первая пара дифенолов образует статистические смешанные поликарбонаты с изоморфным замещением звеньев, в то время как при использовании следующих двух пар дифенолов изоморфное замещение звеньев не наблюдалось [1, 6, 12].

Экспериментальная часть

Синтез блок-сополикарбонатов осуществляли методом поликонденсации на поверхности раздела фаз, используя два олигомерных поликарбоната или один олигомерный поликарбонат и дифенол. В качестве органической фазы использовали метиленхлорид; катализатором служил триэтиламин. Суммарная концентрация поликарбонатных звеньев в метиленхлориде составляла 0,5 моль/л. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 30 мин. и интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 3000 об/мин).

В табл. 1 приведены характеристики применявшихся в работе олигомерных гомополикарбонатов, синтезированных также поликонденсацией на поверхности раздела фаз в отсутствие катализатора.

Так как поликарбонаты на основе ДОФП и ТХДФП растворимы в метиленхлориде, то при синтезе блок-сополикарбонатов на основе ДОФП и ТХДФП были использованы указанные выше олигомерные поликарбонаты; поскольку они имеют на концах

макромолекул гидроксильные или карбоксильные группы, для их растворения применяли водный раствор щелочи, а в органическую фазу вводили фосген. Количество фосгена и щелочи составляло одну треть от количества, которое было применено при синтезе статистических смешанных поликарбонатов непосредственно из дифенолов. При получении блок-сополикарбонатов на основе ДОФП и ДОФЭ, ДОФП и ДОФС, вторые компоненты были взяты для реакции в виде растворов в водном растворе щелочи, так как олигомерные поликарбонаты на их основе не растворяются и не набухают в метиленхлориде и не растворяются в растворах щелочи. Если в первом случае образование блок-сополикарбоната происходит в результате взаимодействия олигомерных цепей, содержащих функциональные группы — ONa (в случае применения едкого натра) и — COCl (в результате взаимодействия части концевых групп с фосгеном), то во втором случае происходит поликонденсация, в которой участвуют фосген, дифенол и олигомерный поликарбонат. В первом случае вероятность образования блок-сополимеров с регулярно чередующимися блоками больше, чем во втором. Отделение образовавшихся блок-сополимеров от гомополимеров проводили экстракцией, за исключением первого случая (ДОФП + ТХДФП), когда гомополимеры и блок-сополимеры растворяются в одних и тех же растворителях.

Таблица 1
Характеристики олигомерных поликарбонатов

Дифенол	$\eta_{\text{уд}}^{0,5\%}$ -ного раствора в метиленхлориде при 20°	Т. пк., $^\circ\text{C}$
ДОФП	0,07	208—215
ТХДФП	0,09	250—256

Обсуждение результатов

Изучение зависимости характеристической вязкости (в тетрахлорэтане) и выхода блок-сополикарбонатов от состава смеси исходных олигомерных поликарбонатов на основе ДОФП и ТХДФП показало, что наибольшие значения этих величин наблюдаются при равномольном соотношении элементарных звеньев обоих типов (рис. 1). Последнее связано, по-видимому, с тем, что при равномольном соотношении элементарных звеньев в олигомерных поликарбонатах вероятность взаимодействия концевых групп макромолекул различного строения наибольшая. Турбидиметрическим титрованием и ИК-спектроскопией было показано, что при всех трех изученных соотношениях исходных олигомеров в полученных продуктах сополиконденсации отсутствуют гомополимеры (рис. 2). По содержанию хлора найдено, что составы блок-сополикарбонатов на основе ДОФП и ТХДФП соответствуют соотношению олигомерных поликарбонатов в исходной смеси. Это свидетельствует о равной реакционной способности концевых групп указанных олигомерных поликарбонатов.

Отделение блок-сополикарбоната на основе ДОФП и ДОФЭ от гомополимеров проводили в экстракторе Сокслета, используя различную растворимость гомополимеров и блок-сополимера (табл. 2). Гомополимер на основе ДОФП экстрагировали метиленхлоридом, а блок-сополикарбонат на основе ДОФП и ДОФЭ — пиридином. Остаток представлял собой гомополикарбонат на основе ДОФЭ, нерастворимый ни в одном из применявшихся растворителей. Идентификация разделенных полимеров была проведена с помощью ИК-спектроскопии. Турбидиметрическое титрование показало, что фракция, растворимая в пиридине и диметилформамиде, представляет собой блок-сополимер без примеси гомополимеров. Выход блок-сополикарбоната на основе ДОФП и ДОФЭ также является наибольшим при равномольном соотношении звеньев олигомерного поликарбоната на основе ДОФП и свободного дифенола ДОФЭ (рис. 3). Фракция, растворимая в ме-

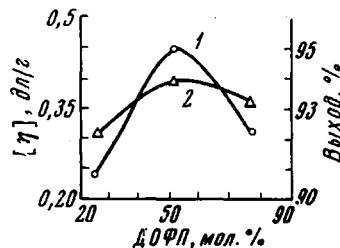


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ (2) и выхода (1) продукта на основе олигомерных гомополикарбонатов из ДОФП и ТХДФП от соотношения этих гомополимеров.

тиленхлориде, идентифицирована как гомополикарбонат на основе ДОФП. Остаток, не растворимый ни в одном из применяющихся растворителей, представляет собой гомополикарбонат на основе ДОФЭ.

Блок-сополикарбонаты на основе ДОФП и ДОФС, также как блок-сополикарбонаты на основе ДОФП и ДОФЭ, получали вышеуказанным способом. Остаточный гомополимер на основе ДОФП отделяли экстракцией метиленхлоридом. Однако отделить гомополимер на основе ДОФС от блок-сополикарбоната на основе ДОФП и ДОФС не удалось ввиду хорошей растворимости гомополимера и блок-сополикарбоната в одних и тех же растворителях. Этим же объясняется наличие двух изломов на интегральных кривых, полученных при турбидиметрическом титровании (рис. 4). Можно предполагать, что при титровании водой растворов в диметилформамиде смеси блок-сополикарбоната на основе ДОФП и ДОФС и гомополикарбоната на основе ДОФС, в первую очередь выпадает блок-сополимер, отличающийся большей растворимостью по отношению к гомополимеру.

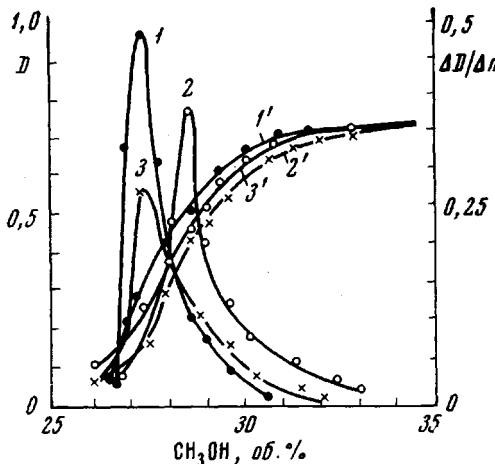


Рис. 2. Дифференциальные (1—3) и интегральные (1'—3') кривые турбидиметрического титрования блок-сополикарбонатов на основе ДОФП и ТХДФП

Мольное соотношение ДОФП : ТХДФП в исходной смеси олигомеров: 1, 1' — 1 : 1; 2, 2' — 3 : 1; 3, 3' — 1 : 3. Растворитель — метиленхлорид, осадитель — метанол

определены в капилляре при повышении температуры со скоростью ~ 1 град/мин.

Исследование зависимости температуры плавления блок-сополикарбо-

Таблица 2

Растворимость гомополимеров и блок-сополимера *

Полимер	Растворитель									
	метиленхлорид	м-крезол	этилацетат	акетон	циклогексанон	тетрагидрофuran	бензол	тетрахлорэтан	пиридин	диметилформамид
Гомополикарбонат на основе ДОФП	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р
Гомополикарбонат на основе ДОФЭ	ир	ир	ир	ир	ир	ир	ир	ир	ир	ир
Блок-сополикарбонат на основе ДОФП и ДОФЭ	ир	ир	ир	ир	ир	ир	ир	ир	р	р

* р — растворим; н — набухает; ир — нерастворим.

натов от состава (рис. 5) показало, что у блок-сополимеров на основе ДОФП и ТХДФП температуры плавления изменяются аддитивно составу, что обусловлено изоморфным замещением фрагментов макромолекул в упорядоченных областях, аналогично изоморфному замещению звеньев в цепях в случае смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ТХДФП.

В то же время в случае блок-сополикарбонатов на основе ДОФП и ДОФЭ температуры плавления блок-сополимеров всех составов выше, чем температуры плавления более низкоплавкого гомополимера на основе ДОФП.

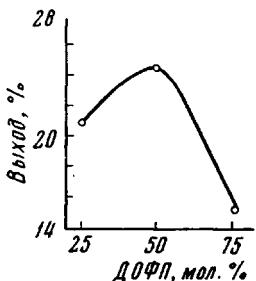


Рис. 3

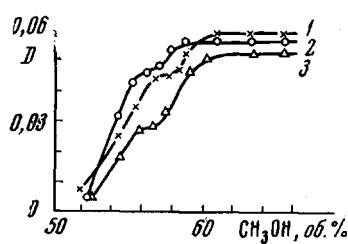


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода блок-сополикарбоната от соотношения ДОФП и ДОФЭ в смеси исходных олигомеров

Рис. 4. Интегральные кривые турбидиметрического титрования смеси блок-сополикарбоната и гомополикарбоната

Мольное соотношение ДОФП : ДОФС в исходной смеси олигомеров: 1 — 1 : 1; 2 — 3 : 1; 3 — 1 : 3. Растворитель — СМ₃Cl₂, осадитель — СМ₃OH

Таким образом, при наличии изоморфного замещения звеньев в цепи статистического сополимера переход к блок-сополимеру на основе тех же дифенолов не приводит к изменению температуры плавления полимера. В тех случаях, когда изоморфное замещение в макромолекулах статистического сополимера не происходит, блок-сополимеры на основе тех же дифенолов будут обладать повышенной температурой плавления по сравнению со статистическими смешанными сополимерами. В этом случае синтез блок-сополимеров является практически целесообразным.

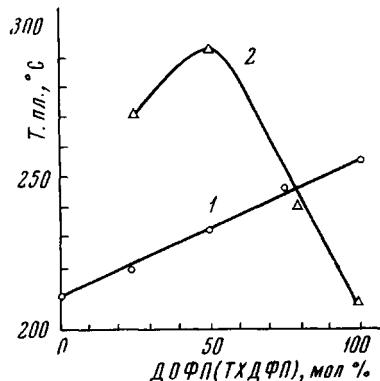


Рис. 5. Зависимость температуры плавления от содержания гомополикарбоната на основе ДОФП в исходной смеси:

1 — блок-сополикарбонат на основе ДОФП и ТХДФП, 2 — на основе ДОФП и ДОФЭ

Выводы

Поликонденсацией на поверхности раздела фаз синтезированы и выделены блок-сополикарбонаты на основе различных дифенолов; изучено влияние состава блок-сополикарбоната на температуру плавления. Найдено, что при изоморфном замещении температура плавления блок-сополикарбонатов идентична температуре плавления статистических смешанных поликарбонатов; при отсутствии изоморфного замещения блок-сополикарбонаты обладают повышенной температурой плавления по сравнению со статистическими смешанными поликарбонатами соответствующего строения.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Кабардино-Балкарский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., **A9**, 684, 1967.
2. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., **A9**, 1989, 1967.
3. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, В. А. Байрамов, Высокомолек. соед., **A9**, 2702, 1967.
4. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., **A10**, 96, 1968.
5. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **A10**, 102, 1968.
6. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., **A10**, 252, 1968.
7. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
8. Пат. США 3166606, 1965; РЖХим. 1966, 15C272П.
9. S. H. Merril, J. Polymer Sci., 55, 343, 1961.
10. Пат. ФРГ 1148070, 1960; Auszüge aus Patentanmeldungen, Н., 18, 1963.
11. Е. П. Гольдберг, Химия и технология полимеров, 3, 28, 1964.
12. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 763, 1966.

SYNTHESIS AND STUDIES OF BLOCK-COPOLYCARBONATES BASED ON SOME DIPHENOLES

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

Summary

Block-copolycarbonates based on 2,2-di-(4-oxyphenyl)propane and 2,2-di-(4-oxy-3,5-dichlorophenyl)propane, 2,2-di-(4-oxyphenyl)propane and 1,2-di-(4-oxyphenyl)ethane, 2,2-di-(4-oxiphenyl)propane and di-(4-oxyphenyl)sulphone have been prepared and characterized. Some properties of the block-copolymers have been compared with ones of mixed random polycarbonates.
