

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ПОЛИКАРБОНАТОВ

**Г. С. Колесников**, **О. В. Смирнова**, **Е. В. Коровина**,  
**Н. М. Зиммер**

Получение смешанных поликарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана (ДОФП) и 2,2-ди-(4-окси-3-аллилфенил)пропана (ДАД) поликонденсацией с фосгеном представляет интерес для синтеза полимеров, способных к дальнейшим химическим превращениям. Введение в полимерную цепь остатков соединений, содержащих ненасыщенные группы в фенильных ядрах [1], открывает большие возможности для получения технически ценных материалов в виде пленочных и лаковых покрытий и стеклопластиков. Поликарбонаты обладают плохой адгезией к металлическим и стеклянным поверхностям, что ограничивает их применение для этих целей. Известно, что поликарбонаты, являясь термопластичными материалами, обладают хорошей растворимостью в различных растворителях, что также является препятствием для их применения во многих случаях.

При применении смесей ДОФП и ДАД различного состава нами были получены линейные термопластичные поликарбонаты, содержащие ненасыщенные группы, которые при нагревании, облучении или в присутствии различных инициаторов могут переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Раствор ненасыщенного поликарбоната в хлороформе или другом растворителе, нанесенный на металлическую или стеклянную поверхность, отверждается в тонком слое под действием кислорода воздуха или при нагревании, образуя эластичные пленки или лаковые покрытия. Отверждение может быть ускорено введением инициаторов или облучением. Лаки и пленки на основе таких ненасыщенных смешанных поликарбонатов обладают прочностью, эластичностью и прозрачностью. Для них характерна низкая влагопоглощаемость и относительно более высокая стойкость к действию щелочи по сравнению с гомополикарбонатом на основе ДОФП. Растворимость смешанных ненасыщенных поликарбонатов на основе ДОФП и ДАД в винильных мономерах (стироле, метилметакрилате и др.) позволяет провести сополимеризацию таких полимеров с мономерами в присутствии инициаторов, приводящую к образованию неплавких и нерастворимых продуктов, частоту сшивок в которых можно регулировать содержанием ненасыщенного дифенола в смеси дифенолов при получении поликарбоната. Сополимеризацией ненасыщенных поликарбонатов с мономерами можно получать и стеклонаполненные изделия.

## Экспериментальная часть

Для синтеза смешанных поликарбонатов применяли ДОФП, перекристаллизованный из хлорбензола и воды, т. пл. 155—156°. Получение ДАД проводили согласно [2] в две стадии: 1) получением диаллилового эфира 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана взаимодействием ДОФП и бромистого аллила в среде сухого ацетона и безводного  $K_2CO_3$ ; 2) термическим превращением диаллилового эфира ДОФП в 2,2-ди-(4-окси-3-аллилфе-

нил) пропан при нагревании в среде диметиланилина в токе азота. После очистки перегонкой в вакууме (т. кип. 217°/1 мм) продукт представляет собой вязкую жидкость,  $n_D^{20}$  1,588 (по литературным данным — 1,588), выход 60% от теоретич.

Найдено, %: С 80,99; 80,93; Н 7,70; 7,71,  $C_{24}H_{24}O_2$ . Вычислено, %: С 81,75; Н 7,80. Иодные числа определяли по методу Гануса [3] (найдено: 149,9 г/100 г, вычислено 152,3 г/100 г).

Получение смешанных поликарбонатов с различным содержанием звеньев на основе ДАД в полимере проводили поликонденсацией с фосгеном, взятым в виде раствора в  $CH_2Cl_2$  определенной концентрации. В качестве акцептора образующегося HCl применяли пиридин. Поликонденсацию проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. После окончания поликонденсации для растворения образовавшегося солянокислого пиридина добавляли  $CH_2Cl_2$  и полученный однородный раствор выливали в осадитель (акетон) при интенсивном перемешивании. Для полученных сополимеров с различным содержанием остатков ДАД определяли выход, приведенную вязкость в ( $CH_2Cl_2$ ), температуру плавления в иодное число.

### Результаты и их обсуждение

При получении ненасыщенных смешанных поликарбонатов на основе ДОФП и ДАД методом поликонденсации на поверхности раздела фаз образуются сополимеры, содержание остатков дифенолов в которых отли-

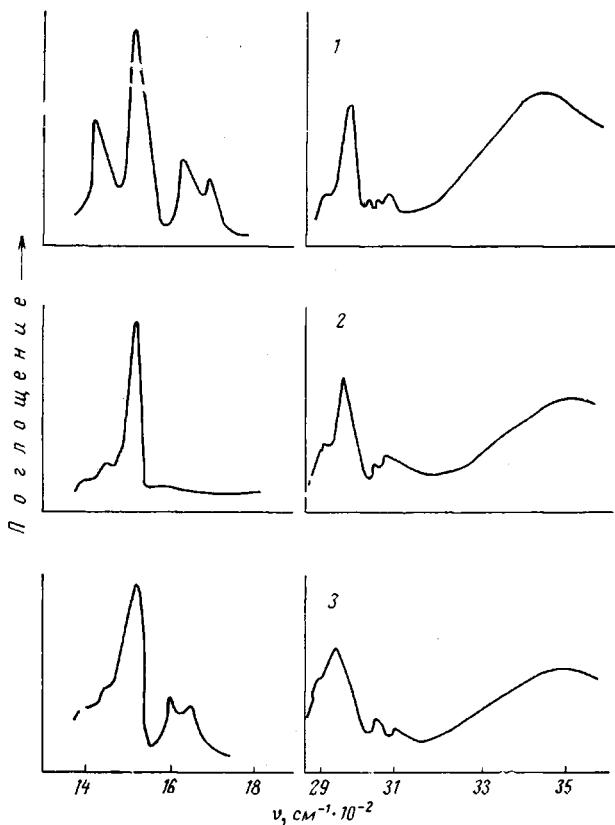


Рис. 1. ИК-спектры:  
1 — ДАД, 2 — поликарбонат на основе ДОФП, 3 — смешанный поликарбонат на основе смеси дифенолов, содержащей 10 мол.% ДАД

чается от состава исходной смеси дифенолов [4] вследствие различной растворимости этих дифенолов в щелочи. Поэтому в данной работе применяли метод поликонденсации в среде пиридина (акцептор HCl); в качестве растворителя для образующегося поликарбоната в реакционную смесь добавляли метиленхлорид. Оптимальные условия синтеза гомополикарбоната на основе ДОФП приведены в [5]. Для определения оптималь-

ного времени поликонденсации смеси ДОФП и ДАД с фосгеном после подачи его были отобраны пробы, для которых определяли изменение удельной вязкости. На основании полученных данных было установлено, что нарастание удельной вязкости происходит в течение 3 час. после окончания подачи фосгена. В выбранных условиях синтеза были получены ненасыщенные сополимеры из смесей дифенолов с различным содержанием ДАД; свойства этих смешанных поликарбонатов представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Свойства ненасыщенных поликарбонатов в зависимости от состава исходной смеси дифенолов**

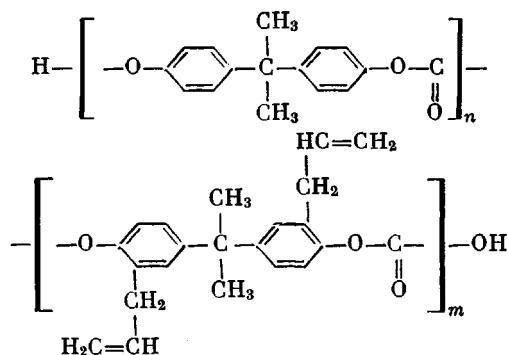
Содержание в исходной смеси, мол. %		Выхор., %	$\eta_{\text{пр}}$ , дЛ <sup>-1</sup>	Т. плав. (в капилляре), °C	Иодное число, $\text{g}/100 \text{ g}$
ДОФП	ДАД				
100	—	94,0	0,34	220–230	—
90	10	92,3	0,54	200–210	20,5
80	20	85,0	0,45	180–185	46,0
50	50	82,0	0,33	90–100	62,0
—	100	60,0	0,206	65–70	66,2

Таблица 2

**Соотношение  $n : m$  в сополимерах различного состава**

Содержание в исходной смеси, мол. %		Иодное число, $\text{g}/100 \text{ g}$	$n : m$
ДОФП	ДАД		
90	10	20,5	~9
80	20	46,0	~4
50	50	62,0	~2

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, увеличение доли ненасыщенного компонента ДАД в смеси дифенолов приводит к снижению  $\eta_{\text{пр}}$  и температуры плавления. На основании результатов определения иодных чисел смешанных поликарбонатов различного состава были вычислены соотношения звеньев  $m$  и  $n$  в сополимере (приведены в табл. 2).



Полученные сополимеры хорошо растворимы в различных растворителях: хлороформе, метиленхлориде, хлорбензоле и др. Поликарбонаты, содержащие в исходной смеси дифенолов 10 и 20 мол. % ДАД, образуют при поливе из раствора в хлороформе прочные, прозрачные пленки.

Исследование сополимеров методом ИК-спектроскопии и сравнение со спектрами ДАД и гомополикарбоната на основе ДОФП показало (рис. 1), что в сополимере в области  $1600 \text{ cm}^{-1}$  появляются полосы поглощения, характерные для  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -групп.

На рис. 2 приведено молекулярно-весовое распределение ненасыщенного поликарбоната, полученного из смеси дифенолов, содержащей 20 мол. % ДАД (найдено методом турбидиметрического титрования).

Термомеханические свойства сополимера, полученного из смеси дифенолов, содержащей 20 мол. % ДАД, были исследованы на приборе Журкова при периодически прилагаемой нагрузке, равно  $150 \text{ Г/см}^2$  (рис. 3). Как видно из приведенных данных, температура размягчения полученного сополимера лежит в области  $180$ – $190^\circ$ , а температура стеклования равна

150—160°. Как видно из термомеханической кривой, область структурирования с участием двойных связей лежит выше температуры плавления сополимера. Данные рентгеноструктурного анализа такого сополимера, приведенные на рис. 4, показывают низкую степень упорядоченности, что, по-видимому, является следствием влияния аллильных групп, присутствующих в дифеноле и затрудняющих пространственную ориентацию макромолекул [6].

На основе ненасыщенных поликарбонатов, имеющих высокое значение приведенной вязкости и полученных из смесей дифенолов, содержащих 10 и 20 мол. % ДАД, методом полива из раствора в хлороформе были получены прозрачные пленки. Физико-механические и диэлектрические характеристики пленок из сополимера с 10%ным содержанием остатков ДАД приведены в

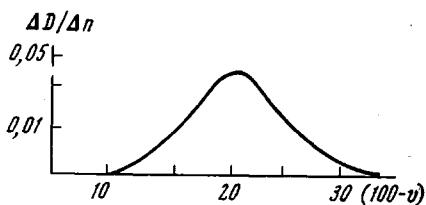


Рис. 2

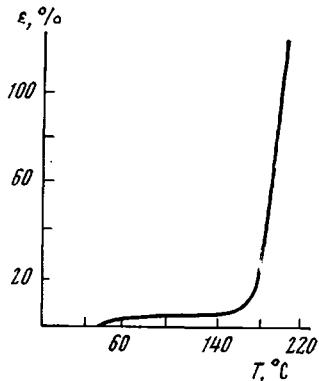


Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальная кривая молекулярно-весового распределения по данным турбидиметрического титрования

Рис. 3. Термомеханическая кривая смешанного поликарбоната (периодическая нагрузка — 150 Г/см<sup>2</sup>)

табл. 3. Особенно следует отметить низкое значение максимального влагопоглощения пленками, содержащими в цепи остатки ДАД, по сравнению с гомополикарбонатом на основе ДОФП; влагопоглощение определяли по изменению в весе при погружении в дистиллированную воду. Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Как видно из приведенных данных, влагопоглощение пленок поликарбонатов, синтезированных из смесей ДОФП и ДАД (по сравнению с гомополикарбонатом ДОФП), значительно меньше, причем влагопоглощение образцами понижается с увеличением доли остатков ДАД в сополимере.

Ниже приведены величины потери веса пленок поликарбонатов, полученных из смеси дифенолов, содержащей 10 мол. % ДАД, при выдержке в 9 ч. растворе NaOH. Сополимер, содержащий 10 мол. % ДАД, в смеси дифенолов показывает изменение

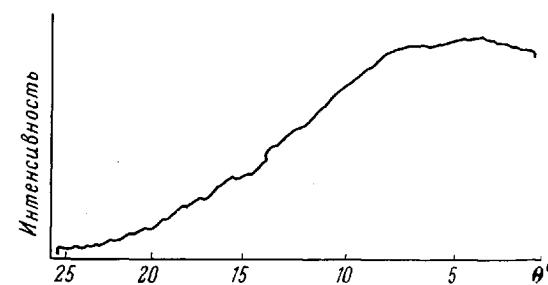


Рис. 4. Рентгенограмма сополимера, содержащего в смеси дифенолов 20 мол. % ДАД

в весе за 1 сутки — 1,47, за 2 — 4,2, за 3 — 6,8, за 4 — 9,8%, за 9 — распад; гомополимер на основе ДОФП: за 1 сутки — 3,5%, за 2 суток — распад. Низкое значение влагопоглощения и сравнительную устойчивость полученных смешанных поликарбонатов к действию щелочи, по-видимому, можно объяснить введением в фенильные ядра в орто-положение к OH-группам дифенола заместителя большого объема, который экранирует нестойкие

к гидролизу карбонатные группы. Это явление отмечалось ранее на примере поликарбонатов, полученных из метилзамещенных дифенолов [7].

Структурирование пленок проводили нагреванием в атмосфере воздуха выше 200° в течение 5—10 час. В этих условиях пленки после охлаждения до комнатной температуры теряли (частично) свою растворимость, а нерастворимая часть в хлороформе составляла 20—50% (в зависимости от содержания в исходной смеси дифенолов ДАД). Следует отметить, что прочность при растяжении термообработанных пленок изменялась незначительно. Структурирование пленок облучением (ПРК-2) проводили на образцах пленок с таким же содержанием остатков ДАД, что и отверждаемых нагреванием, но в этом случае пленки приобретали ярко выраженный желтый оттенок и становились хрупкими. Это можно объяснить, по-видимому, деструкцией полимера, протекающей под действием облучения и связанный с распадом макромолекул.

Ускорение процесса структурирования ненасыщенных поликарбонатов было проведено введением в раствор полимера в метиленхлориде (или хлороформе) динитрила азизомасляной кислоты или перекиси бензола (1% от веса полимера.). В присутствии этих инициаторов нагревание до 130—150° в течение 2—3 час. было достаточным для того, чтобы получить структурированные пленки (при содержа-

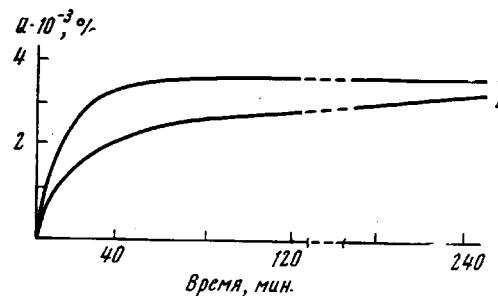


Рис. 5. Степень набухания ( $Q$ ) сополимеров, содержащих в смеси дифенолов ДАД (мол.-%): 1 — 20, 2 — 50

Таблица 3

Физико-механические и диэлектрические характеристики пленок

Характеристика	Величина
Прочность при растяжении	500 кГ/см <sup>2</sup>
Удлинение при разрыве	10%
Удельное поверхностное сопротивление	$6,1 \cdot 10^{14}$ ом
Удельное объемное сопротивление (при 10 <sup>6</sup> г/с)	$1,1 \cdot 10^{14}$ ом·см
$\operatorname{tg} \delta$	0,018
Диэлектрическая постоянная	2,6

Таблица 4

Влагопоглощение пленок

Содержание ДАД в смеси дифено- лов, мол. %	Влагопоглощение, %					
	время, сутки					
	1	2	3	5	16	35
10	0,01	0,02	0,02	0,02	0,9	0,9
20	—	—	0,09	0,2	0,23	0,37
0	0,2	1,5	—	—	—	—

нии ДАД в исходной смеси дифенолов 20 мол.-% пленка полностью теряла растворимость, образуя при действии растворителей набухший гель).

Композиции для лаковых покрытий на металле (жесть, медь и др.) были приготовлены растворением ненасыщенного поликарбоната в хлоро-

форме с добавлением инициаторов. После высушивания и прогревания в термошкафу лаковые покрытия оставались прозрачными и бесцветными и обладали хорошей адгезией к подложке. Погружение образцов с таким покрытием в воду и длительное кипячение в воде не нарушало (визуально) его целостности и прозрачности.

Структурирование ненасыщенных поликарбонатов сополимеризацией с винильным мономером (стиролом, метилметакрилатом и др.) проводили в блоке в присутствии перекиси бензоила. Для этой цели были взяты ненасыщенные поликарбонаты, полученные из смесей диленолов, содержащих 10, 20 и 50 мол. % ДАД. После проведения сополимеризации гомополимеры были удалены экстракцией различными растворителями (бензоловым, ацетоном, хлороформом и др.) и была выделена нерастворимая фракция, которую после высушивания до постоянного веса измельчали. Для сополимеров с метилметакрилатом была снята степень набухания на приборе Догадкина, приведенная на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что максимальное набухание образца 1 достигается за 70 мин., образца 2 — через 240 мин., что связано с различным содержанием остатков ДАД в сополимере, или с различной частотой поперечных сшивок.

### Выводы

1. Поликонденсацией в пиридине получены ненасыщенные поликарбонаты линейного строения на основе смесей различного состава 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и 2,2-ди-(4-окси-3-аллилфенил)пропана и фосгена, которые в процессе химических превращений при различных условиях способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

2. Определены некоторые свойства пленок, полученных на основе ненасыщенных поликарбонатов.

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

Поступила в редакцию  
18 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1222076; Auszuge aus Patentanmeldungen, 1964, Heft 6.
2. L. Claisen, Ber., 45, 3157, 1912.
3. И. И. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1959.
4. П. М. Валецкий, Диссертация, 1965.
5. Н. И. Широкова, Е. Ф. Русскова, А. Б. Алишоева, Р. М. Гитина, И. И. Левкоев, П. В. Коэлов, Высокомолек. соед., 3, 642, 1964.
6. П. В. Коэлов, А. Н. Переялкин, Высокомолек. соед., А9, 370, 1967.
7. О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.

### SYNTHESIS AND STUDIES OF STRUCTURATED POLYCARBONATES

H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, E. V. Korovina,

N. M. Zimmer

#### Summary

Unsaturated linear polycarbonates bases on the mixtures of 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)-propane and 2,2-di-(4-hydroxy-3-allylphenyl)propane and phosgene have been prepared in pyridin and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. The polymers can form infusible insoluble products.