

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Зимакова, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 212.
 2. А. Зеленецкий, Химия и технология полимеров, 1966, № 8, 21.
 3. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская, Успехи химии, 36, 2136, 1967.
 4. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Докл. АН СССР, 97, 459, 1954.
-

УДК 678.(674+674)-13

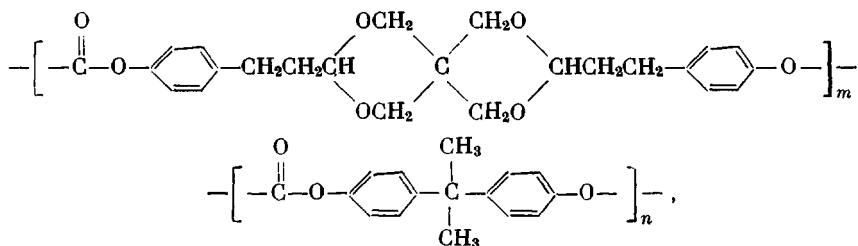
ПОЛИКАРБОНАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СПИРОДИОКСАННЫЕ КОЛЬЦА

*О. В. Смирнова, А. К. Михиташев, Т. С. Фещенко,
Н. П. Кученко, А. И. Семенова, Л. Д. Перецов,*

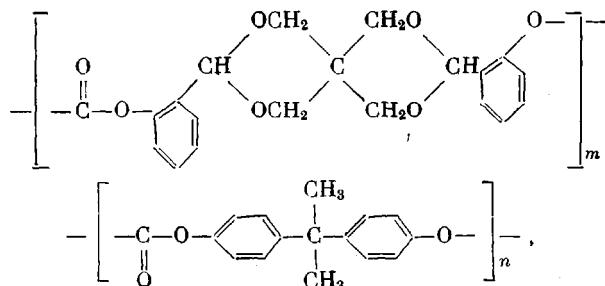
Г. С. Колесников

Описанные в литературе поликарбонаты синтезированы в основном из одноядерных и двухъядерных дифенолов. В последнем случае ароматические ядра соединены атомами углерода, серы, кислорода или азота [1—4]. Вместе с тем представляет интерес синтез и исследование поликарбонатов на основе дифенолов, ароматические ядра которых связаны цепью значительной длины ациклического и циклического строения, включающей гетероатомы. При этом можно ожидать, что на свойства таких поликарбонатов существенно будет влиять строение междуядерной цепи. Такими полимерами являются поликарбонаты, содержащие спиродиоксановые кольца.

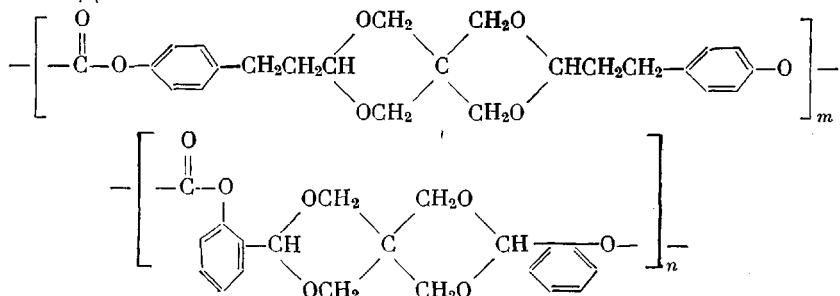
В данной работе синтезированы и исследованы поликарбонаты на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана (спирол А) и 1,7-ди-(2-оксифенил)спиробиметадиоксана (спирол Б), а также смешанные поликарбонаты следующего состава:



смешанные поликарбонаты на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП):



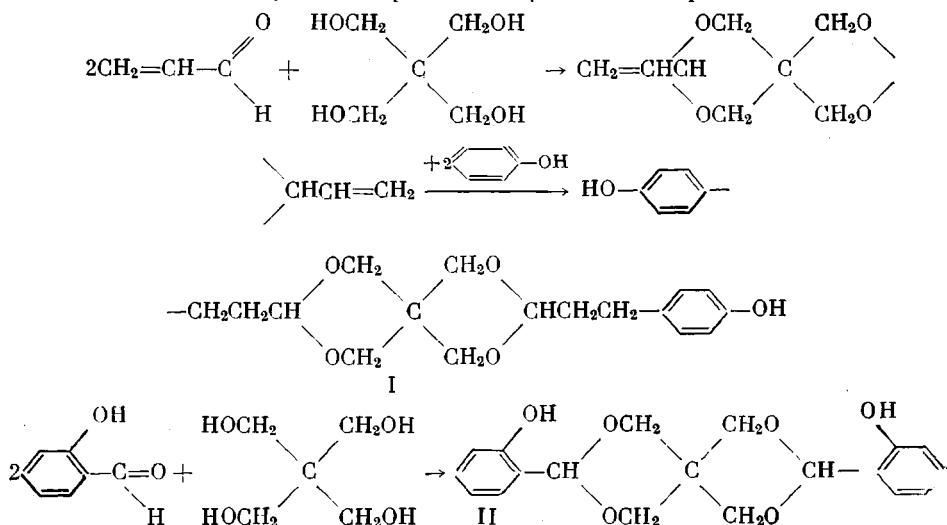
смешанные поликарбонаты на основе 1,7-ди-(2-оксифенил)спиробиметадиоксана и ДОФП:



смешанные поликарбонаты на основе спирола А и спирола Б.

Экспериментальная часть

Использованные в работе спирол А и спирол Б синтезированы по схемам:



Температура плавления спирола А составляет 202–204° [5], спирола Б — 175° [6].

Синтез гомо- и смешанных поликарбонатов осуществляли поликонденсацией на поверхности раздела фаз с применением метиленхлорида в качестве органической фазы; катализатором служил триэтиламин. Концентрация дифенолов в водно-щелочной среде составляла 0,4 моль/л.

Выделение и очистку полимеров осуществляли тем же путем, что и в предыдущих работах [2–4].

Обсуждение результатов

Симметрично построенный поликарбонат на основе спирола А отличается нерастворимостью в хлорированных углеводородах вследствие высокой упорядоченности. При этом гомополикарбонат на основе спирола А и смешанные поликарбонаты, содержащие остатки спирола А и диана, растворимы лишь в диметилформамиде при кипячении. В то же время поликарбонат на основе спирола Б и смешанные поликарбонаты на основе спирола Б и диана легко растворяются в метиленхлориде и других хлорированных углеводородах.

Пониженные удельные вязкости растворов поликарбоната на основе спирола Б по сравнению с поликарбонатом на основе спирола А можно объяснить в первую очередь меньшей скоростью поликонденсации дифенола, имеющего оксигруппу в орто-положении к спирозаместителю, каким является спирол Б. Для подтверждения такого предположения было проведено повторное фосгенирование образцов поликарбоната на основе спир-

рола Б, предварительно растворенных в метиленхлориде. После четырехкратного фосгенирования удельная вязкость поликарбоната на основе спирола Б возрастает примерно в 3 раза (рис. 1) достигает 0,12. Можно предполагать, что возрастание молекулярного веса происходит при этом в результате взаимодействия олигомерных цепей с фосгеном.

Из таблицы следует, что удельные вязкости смешанных поликарбонатов на основе спирола А и диана, спирола Б и диана возрастают с увеличением содержания диана в исходной смеси дифенолов, тогда как в случае смешанных поликарбонатов на основе спирола А и спирола Б удельные вязкости в основном не меняются с изменением состава.

Составы смешанных поликарбонатов на основе спирола А и спирола Б, спирола Б и диана были установлены по данным элементарного анализа. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси дифенолов приведена на рис. 2. На рис. 3 показано влияние кратности фосгенирования на температуру плавления поликарбоната на основе спирола Б. Линейная зависимость является, по-видимому, следствием того, что первоначально образующиеся макромолекулы являются олигомерными.

Исследование влияния состава смешанных поликарбонатов на основе спирола Б и диана на плотность (рис. 4) показало, что кривая, выражающая эту зависимость, проходит через минимум, причем минимальная плотность наблюдается при равномолярном составе исходной смеси дифенолов. Плотность была определена флотационным способом на пленочных образцах полимеров.

Зависимость температуры плавления всех смешанных поликарбонатов от состава (рис. 5) проходит через минимум, что связано с неизоморфным замещением звеньев гомополимеров.

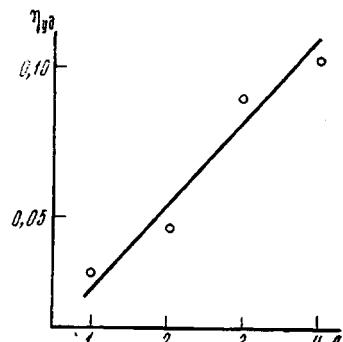


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости поликарбоната на основе спирола А от кратности фосгенирования (A)

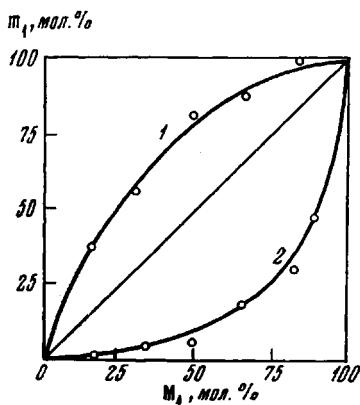


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов:

1 — смешанные поликарбонаты на основе спирола Б и ДОФП, 2 — смешанные поликарбонаты на основе спирола Б и спирола А. M_1 — Содержание спирола Б в исходной смеси дифенолов, m_2 — содержание спирола Б в смешанном поликарбонате

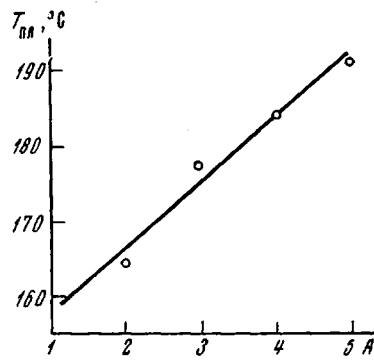


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры плавления поликарбоната на основе спирола Б от кратности фосгенирования (A)

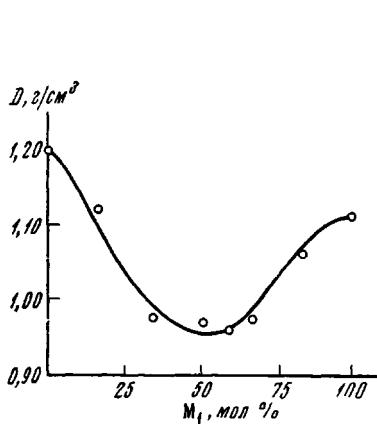


Рис. 4

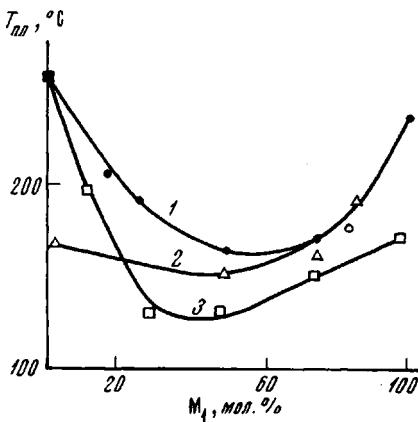


Рис. 5

Рис. 4. Изменение плотности смешанных поликарбонатов на основе спирола Б и ДОФП в зависимости от состава. M_1 — Содержание спирола Б в исходной смеси дифенолов

Рис. 5. Изменение температуры плавления смешанных поликарбонатов в зависимости от состава

Смешанные поликарбонаты на основе: 1 — спирола А и ДОФП; 2 — спирола Б и ДОФП; 3 — спирола А и спирола Б. M_1 — Содержание остатков ДОФП (1, 2) или спирола А (3) в смешанном поликарбонате

Интенсивность поглощения кислорода при термоокислительной деструкции у поликарбоната на основе спирола А выражена примерно так же, как и в случае поликарбоната на основе 1,2-ди-(4-оксифенил) этана [2]; это объясняется прежде всего наличием метиленовых групп в макромолекулах обоих поликарбонатов.

Зависимость удельной вязкости смешанных поликарбонатов на основе спирола А и диана, спирола Б и диана и спирола А и спирола Б от состава исходной смеси дифенолов

Мольное соотношение спирол А : диан	* $\eta_{уд}$	Мольное соотношение спирол Б : диан	* $\eta_{уд}$	Мольное соотношение спирол А : спирол Б	$\eta_{уд}$
1 : 0	0,24	1 : 5	0,08	1 : 0	0,20
5 : 1	0,24	1 : 2	0,09	1 : 5	0,12
2 : 1	0,22	1 : 1	0,07	1 : 2	0,15
1 : 1	0,10	2 : 1	0,06	1 : 1	0,12
1 : 2	0,09	5 : 1	0,05	2 : 1	0,12
1 : 5	0,08	1 : 0	0,03	5 : 1	0,12

* $\eta_{уд}$ — удельная вязкость 0,5%-ного раствора в диметилформамиде при 20°.

Выводы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз получены гомополикарбонаты на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана и 1,7-ди-(2-оксифенил)спиробиметадиоксана и смешанные поликарбонаты из этих дифенолов и диана.

2. Определены температуры плавления, плотность и составы гомо- и смешанных поликарбонатов. Зависимость температуры плавления всех смешанных поликарбонатов от состава проходит через минимум.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.
3. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. М. Микитаев, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., А10, 96, 1968.
4. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., А9, 1989, 1967.
5. Н. И. Куденко, А. И. Семенова, Л. Д. Перцов и др., Пласт. массы, 1968, № 5, 1.
6. Н. И. Куденко, А. И. Семенова и др., Автор. свид. 223319, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 24.

УДК 541.64:678.675:546.264

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФЕНОЛОВ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ФОСГЕНОМ

[Г. С. Колесников], О. В. Смирнова, А. К. Микитаев

Известно, что реакционная способность мономеров определяется, в первую очередь, их химическим строением [1, 2]. В данной работе нами осуществлена попытка оценить реакционную способность дифенолов при поликонденсации с фосгеном на поверхности раздела фаз, основываясь на опытных данных, полученных нами при синтезе поликарбонатов различного химического строения [3—11].

Анализ результатов проведенных работ показал, что молекулярный вес поликарбоната, образующегося при поликонденсации на поверхности раздела фаз, будет определяться отношением скорости поликонденсации дифенола с фосгеном к скорости гидролиза фосгена. При этом молекулярный вес поликарбоната принимали пропорциональным отношению скоростей реакций поликонденсации и гидролиза фосгена

$$M = f(v_{\text{п}} / v_{\text{г}})$$

где M — молекулярный вес поликарбоната; $v_{\text{п}}$ — скорость поликонденсации дифенола с фосгеном; $v_{\text{г}}$ — скорость гидролиза фосгена в водно-щелочной фазе (принимается во внимание также гидролиз концевых хлороформиатных групп).

Скорость гидролиза фосгена определяется концентрациями фосгена и щелочи в водно-щелочной фазе. Поликарбонаты с практически неограниченным молекулярным весом получаются при использовании дифенолов, имеющих кислотность, равную кислотности 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, и химическое строение которых остается неизменным в щелочной среде. Необходимым условием при этом является наличие растворения или набухания образующегося поликарбоната в применяемом для поликонденсации органическом растворителе. При прочих равных условиях, определяющих молекулярный вес поликарбоната, главным фактором является кислотность исходного дифенола, причем молекулярный вес поликарбоната будет тем ниже, чем выше кислотность дифенола. По возрастанию кислотности дифенолы, использованные нами в работе, располагаются в следующем порядке (при поликонденсации с фосгеном в метиленхлориде): ди-(4-оксифенил)амин (I), 1,4-диоксибензол (II), 1,2-ди-(4-оксифенил)этан (III), ди-(4-оксифенил)метан (IV), 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан (V), ди-(4-оксифенил)цикlopентан (VI), ди-(4-оксифенил)фталеин (VII), ди-(4-оксифенил)сульфид (VIII), ди-(4-оксифенил)сульфон (IX), 1,4-диокси-3,5-дигидробензол (X), 2,2-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)пропан