

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

(XI), 2,2-ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)пропан (XII). Возрастание порядкового номера дифенола ($I \rightarrow XII$) соответствует снижению реакционной способности последнего вследствие повышения кислотности [12].

Получение поликарбоната с ограниченным, а в некоторых случаях — с незначительным молекулярным весом [13] будет иметь место при наличии одного из трех следующих факторов: 1) образующийся поликарбонат не растворяется и не набухает в применяемом для проведения реакции растворителе; 2) применяемый дифенол является относительно более «кислым» (по сравнению с V); 3) в щелочной среде происходит изменение химического строения дифенола. Следует отметить, что во всех случаях поликарбонаты низкого молекулярного веса образуются, согласно уравнению (1), вследствие увеличения относительной скорости гидролиза фосгена. В первом случае коэффициент поликонденсации будет пониженным вследствие возрастания доли фосгена, участвующей в гидролизе, и убывания доли фосгена, вступающего в поликонденсацию с дифенолятами, в результате выпадения полимера из реакционной зоны на ранних стадиях поликонденсации. Во втором случае поликарбонат образуется с пониженным молекулярным весом вследствие низкой реакционной способности фенолятов, полученных на основе более «кислых» дифенолов. В третьем случае поликарбонаты с низким молекулярным весом получаются в результате перехода части дифенола в щелочной среде в форму одноатомного фенола, участие которого в реакции поликонденсации приводит к прекращению роста цепи.

Поликарбонаты, не растворяющиеся и не набухающие в растворителе, используемом для проведения реакции, образуются при применении в качестве исходного дифенола III. В случае IX и VIII нерастворимость получающихся поликарбонатов, в сочетании с низкой реакционной способностью дифенолов, приводит к образованию низкомолекулярных поликарбонатов. VII вследствие изомеризации, I и II вследствие окисления переходят частично в форму одноатомного фенола, что также приводит к получению поликарбонатов с низкими молекулярными весами.

Относительные реакционные способности дифенолов при поликонденсации с фосгеном удобно оценивать по изменению удельной вязкости и выхода смешанных поликарбонатов с изменением состава исходной смеси дифенолов, а также по зависимости состава сopolимера от состава исходной смеси дифенолов. Так, нами найдено, что удельная вязкость (соответственно молекулярный вес) понижается при увеличении доли более «кислого» (менее реакционноспособного) дифенола или дифенола, переходящего в щелочной среде частично в форму одноатомного фенола. Используя уравнение Кондратьева [14] и зависимость состава смешанных поликарбонатов от состава исходной смеси дифенолов, мы рассчитали константы сополиконденсации для ряда пар дифенолов.

Дифенолы		III	III	IX	III	IX	VIII	VIII	I	I
D ₁	III	XII	V	V	IX	VII	V	IV	V	III
D ₂	XII	V	V	V	IX	VII	V	IV	V	III
Константа сополиконденсации r_1	1,1	0,6	0,9	1,2	1,5	0,7	0,8	1,6	1,5	1,5

Как видно, составы смешанных поликарбонатов определяются, в первую очередь, кислотностью исходных дифенолов, т. е. их относительной реакционной способностью.

Выводы

1. Установлено, что молекулярный вес поликарбоната, полученного поликонденсацией на поверхности раздела фаз, определяется реакционной способностью исходного дифенола, растворимостью поликарбоната в при-

меняется растворителем и возможностью изменения химического строения дифенола в щелочной среде.

2. Рассчитаны константы сополиконденсации ряда пар дифенолов, охарактеризованы их относительные реакционные способности при поликонденсации с фосгеном.

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

Поступила в редакцию
6 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский, Основы химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1967.
2. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, Изд-во АН СССР, 1967.
3. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., A9, 684, 1967.
4. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., A9, 1989, 1967.
5. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, В. А. Байрамов, Высокомолек. соед., A9, 2702, 1967.
6. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., A10, 96, 1968.
7. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A10, 102, 1968.
8. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., A10, 252, 1968.
9. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, В. Г. Гладышев, Высокомолек. соед., A12, 1424, 1970.
10. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Сальман Тахир Сальман, Авт. свид. 203890, Бюлл. изобретений, 1967, № 21.
11. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев и др., Авт. свид. 223319, Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
12. А. К. Микитаев, Диссертация, 1968.
13. Хуан Мин Чжи, Диссертация, 1962.
14. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 66.095.26:678(746+86)-13

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ 2-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3-ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ

*Л. Н. Машлякесский, К. А. Макаров, И. С. Охрименко,
А. Ф. Николаев*

При исследовании винилфосфонатов Аркус и Метьюс нашли, что относительные активности диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и стирола при их сополимеризации равны соответственно $r_1 = 0$ и $r_2 = 3,25$ [1], т. е. мономер стирола более активно реагирует с обоими типами радикалов растущей цепи, чем диэтилвинилфосфонат, в то время как растущая цепь, оканчивающаяся фосфонатным радикалом, реагирует только со стиролом.

Колесниковым с сотр. также было установлено, что активности различных эфиров винилфосфоновой кислоты при сополимеризации со стиролом, как правило, равны нулю или весьма невелики [2]. Подобные результаты