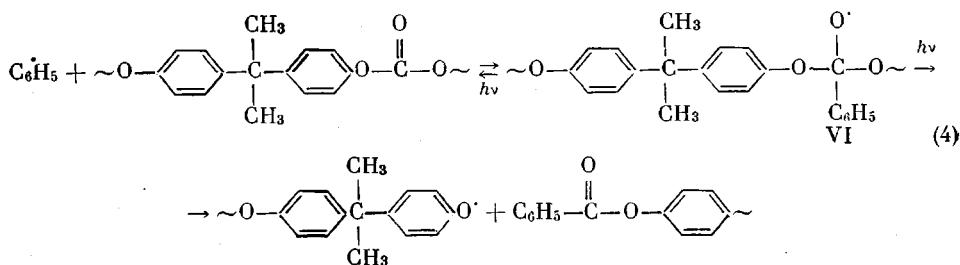


Феноксильные радикалы, по-видимому, образуются в результате фотодиссоциации радикала присоединения  $C_6H_5$  к карбонатной группе макромолекулы, при этом более активен свет с  $\lambda < 340 \text{ мкм}$ .



Нам не удалось методом ЭПР зарегистрировать образование радикалов V и VI, по-видимому, вследствие их низкой суммарной концентрации. Таким образом, в ПК с добавками ПБ под действием длинноволнового УФ-света возникают фенильные радикалы, что приводит к тем же конечным продуктам, что и в случае атомов хлора. Различия состоят главным образом не в механизме превращений, а в скоростях взаимодействия этих радикалов с различными группами ПК. Действительно, в случае фенильных радикалов резко возрастает количество радикалов II, которые не были зарегистрированы при взаимодействии атомарного хлора с ПК. Это может быть связано с различием энергетических характеристик и стерических факторов в реакциях замещения и присоединения этих радикалов, обусловленным различием в их структуре и свойствах.

### Выводы

Показано, что образующиеся при фотолизе перекиси бензоила в поликарбонате фенильные радикалы взаимодействуют с макромолекулами, отрывая атомы водорода от метильных групп, а также приводят к разрывам макромолекул по  $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ - и  $\text{C} - \text{O} - \text{O}$ -связям.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, **195**, 875, 1970.
2. Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., **A14**, 1534, 1972.
3. J. E. Bennet, B. Mile, A. Thomas, Proc. Roy. Soc., **A293**, 246, 1966.
4. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Высокомолек. соед. **A9**, 789, 1967.

УДК 541.64 : 542.954 : 547.565

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИ-3-МЕТИЛФЕНИЛ)МЕТИЛФЕНИЛМЕТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

**O. B. Смирнова, O. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников**

Ранее нами были описаны некоторые закономерности синтеза поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)метилфенилметана и было показано, что они обладают хорошими диэлектрическими показателями и повышенной стойкостью к агрессивным средам [1]. Поэтому представлялось интересным получение поликарбоната на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана, содержащего метильные заместители как у центрального углерода атома, так и в фенильных ядрах, с целью выяснения влияния заместителей на свойства поликарбоната и изучения закономерностей этой реакции.

## Экспериментальная часть

Ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметан был получен конденсацией ацетофенона с *o*-крезолом в присутствии газообразного хлористого водорода как катализатора реакции. Методика синтеза аналогична описанной ранее для ди-(4-оксифенил)-метилфенилметана [1]; т. пл. 136,5—137°.

Найдено, %: С 82,59; 82,82; Н 7,10; 7,28; ОН 10,40.  $C_{22}H_{22}O_2$ . Вычислено, %: С 83,02; Н 6,95; ОН 10,60.

Поликонденсацию проводили в конденсационной пробирке, снабженной мешалкой и капельной воронкой при 20°. В пробирку помещали исходный щелочной раствор дифенола с добавкой 1% (от веса дифенола) триэтиламина (ТЭА) в качестве катализатора, выдерживали при перемешивании в течение 20 мин. при 20° для выравнивания температуры и приливали из капельной воронки раствор фосгена в метиленхлориде. Продолжительность реакции составляла 40 мин. при скорости перемешивания 2800 об/мин. Из полученного раствора поликарбоната растворитель отгоняли с водяным паром, полимер высушивали и переосаждали смесью гептан: ацетон (2:1 по объему) из раствора в метиленхлориде. Переосажденный поликарбонат высушивали в вакууме при 40—50° до постоянного веса. В каждом опыте определяли выход поликарбоната и его характеристическую вязкость  $[\eta]$  в метиленхлориде. Результаты изучения условий поликонденсации представлены на рис. 1—6.

## Результаты и их обсуждение

При исследовании зависимости выхода и  $[\eta]$  поликарбоната (ПК) от концентрации дифенола и фосгена при равномольном их соотношении и в присутствии 1% ТЭА в качестве катализатора реакции было обнаружено, что  $[\eta]$  достигает максимального значения при концентрации реагентов 0,30 моль/л (кривая 1, рис. 1). Выход полимера (кривая 2) достигает максимального значения (78%) при концентрации реагентов.

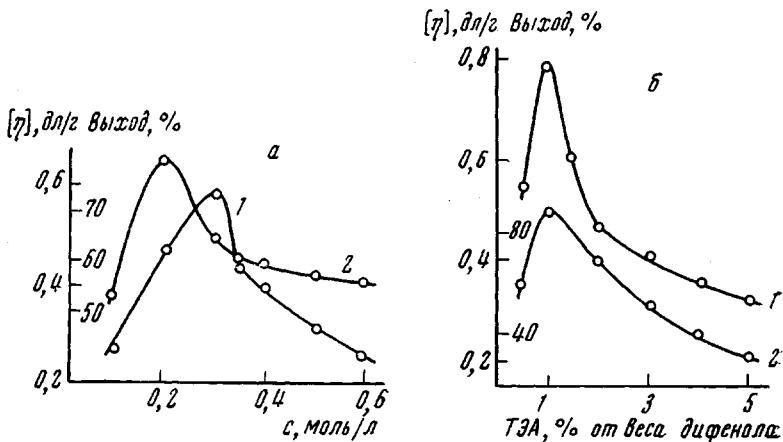


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  (1) и выхода (2) ПК от концентрации реагентов: (а) и от количества ТЭА (б)

0,20 моль/л, затем несколько уменьшается и становится постоянным. Изучение зависимости  $[\eta]$  и выхода ПК от избытка щелочи в системе поликонденсации показало, что оптимальным является применение NaOH в количестве 200% от теоретич. (рис. 2). При нахождении оптимального количества щелочи, при различных концентрациях дифенола в системе было найдено, что во всех случаях оптимальное значение  $[\eta]$  полимера достигается при избытке щелочи, равном 200% (кривые 1—3, рис. 2). Найденное оптимальное значение концентраций реагентов (0,3 моль/л) сохраняет свою величину и в случае определения оптимального избытка NaOH (кривая 2). Из полученных данных можно сделать вывод, что для каждого дифенола избыток щелочи определяется строением дифенола и его свойствами и не зависит от концентрации дифенола в системе. Это хорошо согласуется с данными, найденными ранее при изучении законо-

мерностей образования ПК на основе ди-(4-оксифенил)метилфенилметана [1] и ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана [2]. Выход полимера (кривые 4—6, рис. 2) стабилизируется при применении NaOH в количестве 160% от теоретически необходимого и изменяется при дальнейшем увеличении количества щелочи в пределах ошибки опыта. Понижение

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  (1—3) и выхода (4—6) ПК от количества NaOH (от теоретически необходимого) при концентрации дифено-ла 0,2 (1, 4); 0,3 (2, 5) и 0,4 (3, 6) моль/л

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  (а) и выхода (б) ПК от концентрации фосгена при количестве NaOH (от теоретически необходимого) 160 (1); 180 (2); 200 (3) и 220% (4)

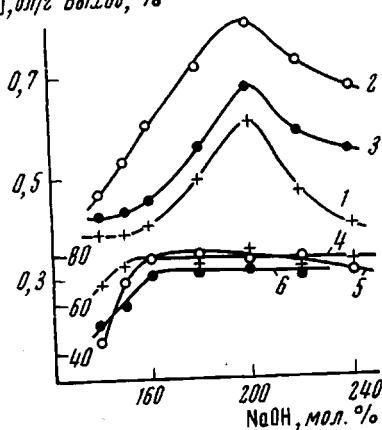


Рис. 2

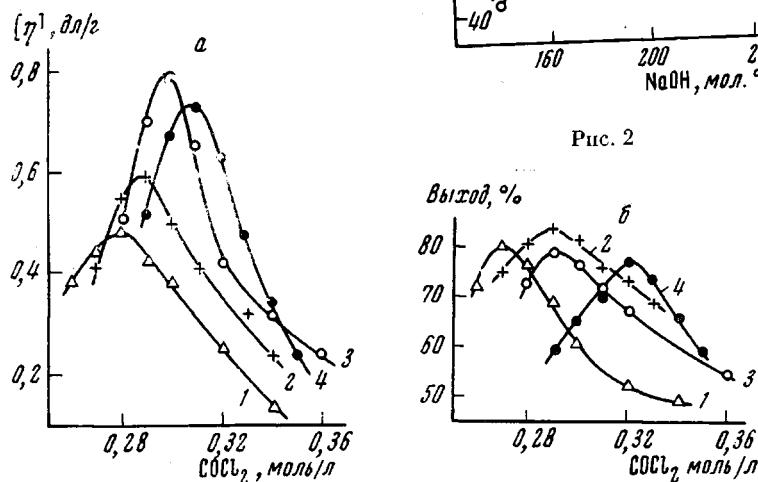


Рис. 3

характеристической вязкости ПК с увеличением количества щелочи сверх оптимального (кривые 1—3, рис. 2) связано с тем, что при этом возрастает скорость гидролиза фосгена, приводящая к изменению оптимального соотношения реагирующих веществ. Нахождение оптимальной концентрации фосгена при применении различных количеств щелочи показало, что характеристическая вязкость (рис. 3, а, кривые 1—4) достигает своего максимального значения при ранее найденном оптимальном количестве NaOH (200% от теоретически необходимого). Во всех случаях увеличение концентрации фосгена в органической фазе сверх оптимальной при данном количестве щелочи резко понижает характеристическую вязкость ПК, что связано с образованием на концах растущей цепи одноименных реакционноспособных групп, приводящим к прекращению роста полимерной цепи; выход полимера в этом случае также понижается (кривые 1—4, рис. 3, б).

Ввиду того, что часть взятого в реакцию фосгена гидролизуется, оптимальная концентрация фосгена возрастает с ростом избытка NaOH в системе поликонденсации (рис. 4). Как и в случае образования ПК на основе ди-(4-оксифенил)метилфенилметана [1], найденное оптимальное значение концентрации фосгена линейно изменяется с изменением количества щелочи в системе.

Исследование зависимости  $[\eta]$  и выхода ПК от количества катализатора (ТЭА) показало, что оптимальным является количество ТЭА, равное 1% от веса исходного дифенола (рис. 1, б). С увеличением количества ТЭА в системе  $[\eta]$  и выход ПК резко понижаются. Последнее, как было показано в [1, 3], связано с тем, что применяемый в качестве катализатора ТЭА взаимодействует с фосгеном, приводя к разложению последнего.

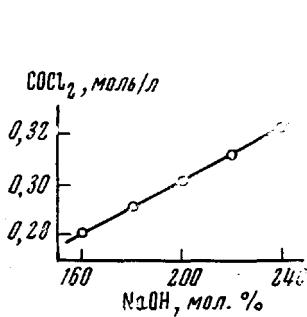


Рис. 4

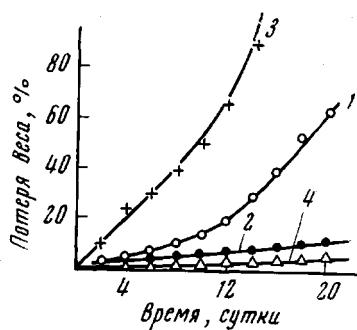


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость оптимальной концентрации от теоретически необходимого) в системе поликонденсации

Рис. 5. Устойчивость к действию 40%-ного NaOH при 20° поликарбонатных пленок на основе ди-(4-оксифенил)фенилметана (1); ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана (2); ди-(4-оксифенил)-метилфенилметана (3) и ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана (4)

В результате взаимодействия с фосгеном претерпевает изменение и ТЭА, поэтому при добавлении ТЭА до 1 вес. % дальнейший рост поликарбонатных цепей из олигомеров также затруднен вследствие недостатка катализатора, и молекулярный вес и выход ПК понижаются. При добавлении катализатора свыше 1% преобладает, как было показано в [1, 3], процесс разложения фосгена, который при наличии гидролиза последнего приводит к резкому снижению выхода и характеристической вязкости ПК.

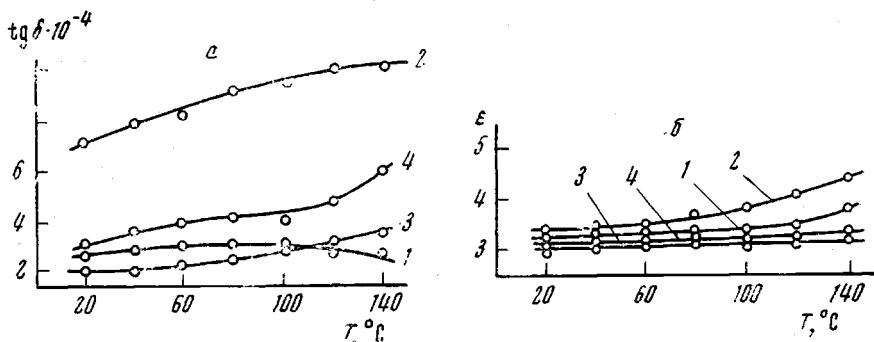


Рис. 6. Зависимость  $\text{tg } \delta$  (а) и диэлектрической проницаемости (б) от температуры для ПК на основе: ди-(4-оксифенил)фенилметана (1); ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана (2); ди-(4-оксифенил)метилфенилметана (3) и ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана (4)

Этим, на наш взгляд, обусловлен экстремальный характер кривых зависимостей молекулярного веса и выхода образующегося ПК от количества введенного ТЭА.

Исследование свойств полученного ПК на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана показало, что последний отличается высокой гидролитической стойкостью (кривая 4, рис. 5). Потеря веса ПК при

действии 40%-ного водного раствора NaOH при 20° в течение 20 суток составила 8,2%, в то время как ПК на основе диана разлагается практически полностью за 72 часа. Исследование диэлектрических свойств полученного ПК в сравнении с другими ПК на основе дифенолов трифенилметанового ряда показало, что для всех синтезированных ПК характерна высокая стабильность диэлектрических свойств в широком интервале температур (рис. 6). При этом диэлектрическая проницаемость ПК на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана, практически не изменяется при увеличении температуры до 140°.

### Выводы

1. Исследована реакция образования поликарбоната из ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана и фосгена. Определены оптимальные условия синтеза и влияние некоторых факторов на выход и характеристическую вязкость поликарбоната.

2. Показано, что оптимальный избыток щелочи определяется строением дифенола и не зависит от концентрации дифенола, а оптимальное значение концентрации фосгена линейно изменяется с изменением количества щелочи в системе.

3. Показано, что синтезированный поликарбонат отличается повышенной гидролитической устойчивостью и хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур.

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

Поступила в редакцию  
23 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., А10, 1505, 1968.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., Б9, 273, 1967.
3. О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., А11, 1063, 1969.

УДК 541.64 : 620.183

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов*

При исследовании процесса полимеризации ненасыщенных полиэфиров [1] было установлено, что резкое понижение коэффициентов теплопроводности  $\lambda$  и температуропроводности  $a$  при формировании покрытий из олигомеров связано с замедлением релаксационных процессов и возникновением внутренних напряжений.

В данной работе исследовали влияние структурных превращений на различных стадиях отверждения олигомеров на кинетику изменения теплофизических характеристик в зависимости от условий формирования.

Объектом исследования являлась эпоксидная смола ЭД-5. В качестве отвердителя применяли полиэтиленполиамин в количестве 10 вес.%. Формирование покрытий осуществляли при 20 и 80°.

Структурные превращения при формировании покрытий исследовали путем сопоставления кинетики расхода эпоксигрупп в процессе полимеризации с надмолеку-